N° d'ordre : 264

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 2918

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

ANNE-MARIE BELLOCQ

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.
Licenciée ès-Sciences Physiques

Spectres de vibration de l'imidazole, du méthyl 4 (5) imidazole, de l'histamine et de l'histidine. Influence de la protonation.

Soutenue le 13 juin 1969, devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut Professeur	Président
Mlle JOSIEN, Professeur	Examinateurs
MM. METZGER, Professeur	
LASCOMBE, Professeur	
Mlle GARRIGOU-LAGRANGE, Maître de Recherche	

1969

N° d'ordre : 264

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 2918

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

ANNE-MARIE BELLOCQ

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.
Licenciée ès-Sciences Physiques

Spectres de vibration de l'imidazole, du méthyl 4 (5) imidazole, de l'histamine et de l'histidine. Influence de la protonation.

Soutenue le 13 juin 1969, devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut
Professeur ..... Président

Mlle JOSIEN, Professeur .....
MM. METZGER, Professeur .....
LASCOMBE, Professeur ..... } Examinateurs
Mlle GARRIGOU-LAGRANGE, Maître de Recherche

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSTIE
DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs -

M. BRUS	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON.....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS.....	Chimie organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie Physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID.....	Physiologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. CREAC'H.....	Biologie animale
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie

M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	Calcul infinitésimal
M. N.	Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU- GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MATHAN	Mathématiques
M. N. ABGRALL	Physique théorique
M. N. MINNAERT	Physique théorique
M. N.	Chimie minérale

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

A MON FRERE ET A MA SOEUR

Monsieur le Professeur Pacault, membre correspondant de l'Institut, a bien voulu m'accueillir avec bienveillance dans les laboratoires du Centre de Recherches Paul Pascal qu'il dirige. Il me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très profonde reconnaissance.

Mademoiselle Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a toujours suivi mon travail avec intérêt et sollicitude ; je lui exprime ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur Lascombe m'a suggéré le sujet de cette thèse. Qu'il soit assuré de mes remerciements et de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués au cours de cette étude.

J'ai plus spécialement travaillé avec Mademoiselle Garrigou-Lagrange, Maître de Recherches au C.N.R.S. Je suis heureuse de lui exprimer mes très sincères remerciements pour l'aide constante et amicale qu'elle m'a apportée.

Monsieur Metzger, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille a bien voulu venir juger mon travail ; Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur Novak, Directeur de Recherches au C.N.R.S. m'a initiée à la spectroscopie de vibration et a dirigé une partie de ces recherches. Je tiens à le remercier pour l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail et pour les judicieuses critiques dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur Dizabo du Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de Paris s'est chargé de la synthèse de certains composés ; je lui adresse mes vifs remerciements.

Ma reconnaissance va également à Madame Perchard du Laboratoire de Chimie Physique du C.N.R.S. à Thiais avec qui j'ai collaboré pour une partie de ce travail.

Je tiens enfin à adresser mes remerciements amicaux à tous les membres du laboratoire de Spectroscopie infrarouge et du Centre de Recherches Paul Pascal, en particulier à Madame Dubien ainsi qu'à Mesdemoiselles Tardan et Jesel pour leur aimable collaboration à la réalisation technique de ce mémoire.

Ce travail a aussi bénéficié de l'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique.

SOMMAIRE

-:-::-:-

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE L'IMIDAZOLE ET DU METHYL 4(5) IMIDAZOLE

LIAISON HYDROGENE NH....N

Chapitre I - Spectres de vibration de l'imidazole

I - Classement et dénombrement des vibrations
II - Attribution des vibrations A' et A" de l'imidazole dans différents états physiques
III - Attribution des vibrations des groupements CH, NH et du noyau
IV - Comparaison des fréquences de vibration de l'imidazole dans différents états physiques
V - Comparaison des fréquences de vibration des quatre espèces isotopiques de l'imidazole

Chapitre II - Spectres de vibration du méthyl 4(5) imidazole

I - Classement et dénombrement des vibrations
II - Analyse des spectres de 4000 à 1700 cm^{-1}
III - Analyse des spectres de 1700 à 1000 cm^{-1}
IV - Analyse des spectres de 1000 à 200 cm^{-1}
V - Comparaison des spectres de vibration de l'imidazole et du méthyl 4(5) imidazole
VI - Tautomérie des dérivés de l'imidazole substitué en 4 ou 5

Chapitre III - Vibrations du groupement NH et liaison hydrogène NH...N

I - Vibrations de valence νNH et de déformation δNH et γNH de l'imidazole et de ses dérivés dans différents états physiques
II - Interprétation de la structure de la bande νNH de l'imidazole autoassocié

DEUXIEME PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE QUELQUES SELS D'IMIDAZOLE, DE METHYL 4 IMIDAZOLE ET DE METHYL 1 IMIDAZOLE

Chapitre I - Spectres de vibration du chlorhydrate d'imidazolium

I - Classement et dénombrement des vibrations
II - Analyse des spectres de 4000 à 1800 cm^{-1}
III - Analyse des spectres de 1800 à 1300 cm^{-1}
IV - Analyse des spectres de 1300 à 1000 cm^{-1}
V - Analyse des spectres de 1000 à 400 cm^{-1}

Chapitre II - Spectres de vibration du chlorhydrate de méthyl 4 imidazolium

I - Classement des vibrations
II - Analyse des spectres de 4000-1800 cm^{-1}
III - Analyse des spectres de 1800-1000 cm^{-1}
IV - Analyse des spectres de 1000- 200 cm^{-1}

Chapitre III - Spectres de vibration des hexachlorostannates, hexachloroantimoniates et tétraphénylborates de méthyl 1 imidazolium, d'imidazolium et de méthyl 4 imidazolium.

I - Sels du méthyl 1 imidazole
II - Sels de l'imidazole
III - Sels du méthyl 4(5) imidazole

Chapitre IV - Spectre de vibration de l'ion imidazolate

Chapitre V - Influence de la protonation sur les spectres de l'imidazole et de ses dérivés

Chapitre VI - Caractéristiques de la liaison hydrogène NH...X^-

I - Vibrations du groupement NH
II - Force de la liaison NH...$C\ell^-$ des chlorhydrates
III - Interprétation du massif νNH du chlorhydrate d'imidazolium

TROISIEME PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE L'HISTAMINE, ET DE SES FORMES PROTONNEES ET DEPROTONNEE

Classement et dénombrement des vibrations

Chapitre I - Analyse des spectres de vibration entre 4000 et 1800 cm^{-1} de l'histamine, de ses chlorhydrates et de son sel de sodium

I - Vibrations de valence νNH aliphatique et imidazolique

1) Vibrations νNH et νNH_2 de l'histamine et de son sel de sodium
2) Détermination des sites de formation des liaisons intermoléculaires
3) Vibrations νNH et νNH_3 des chlorhydrates d'histamine

II - Vibrations de valence νCH aliphatique et imidazolique

Chapitre II - Analyse des spectres de vibration entre 1800 et 200 cm^{-1} de l'histamine, de ses chlorhydrates et de son sel de sodium

I - Vibrations du noyau imidazolique
II - Vibrations de la chaîne latérale

QUATRIEME PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE L'HISTIDINE ET DE SES FORMES PROTONEES ET DEPROTONNEES

Classement et dénombrement des vibrations

Chapitre I - Analyse des spectres de vibration entre 4000 et 1800 cm^{-1} de l'histidine et de ses dérivés protonés et déprotonés

I - Vibrations νNH aliphatique et imidazolique
II - Vibrations de valence νCH aliphatique et imidazolique

Chapitre II - Analyse des spectres de vibration entre 1800 et 200 cm^{-1} de l'histidine et de ses dérivés protonés et déprotonés

I - Vibrations du noyau imidazolique

II - Vibrations de la chaîne latérale

CONCLUSION

-:-:-:-:-:-:-

APPENDICES

I - Règles du produit et de la somme

II - Conditions expérimentales

1 - Composés

a) préparation et purification des composés

b) méthode de vérification du taux de deutériation

2 - Spectres

a) infrarouge

b) Raman

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

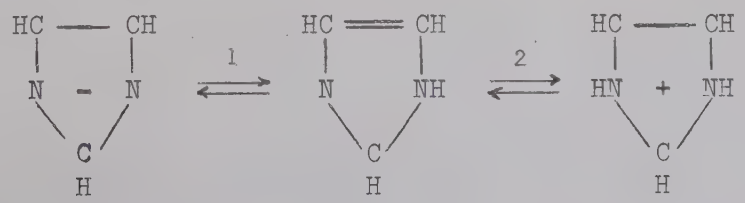
L'histidine est un composé biologiquement très important. Au cours de ces dernières années, de nombreuses données expérimentales ont été accumulées mettant en évidence le rôle qu'elle joue dans certaines fonctions physiologiques notamment dans l'action tampon des protéines et dans la complexation de ces macromolécules avec les ions métalliques. La molécule d'histidine possède de nombreux sites de protonation et de chelation. Formée de deux groupements actifs, imidazole et alanine, elle est l'un des acides α aminés qui présente les propriétés chélatantes les plus fortes.

L'étude préalable de la structure moléculaire de ce composé et de son interaction avec les protons nous parait essentielle pour mieux comprendre la nature de sa complexation avec les ions métalliques.

Ceci nous a amenée à nous intéresser, par comparaison, aux molécules d'imidazole et d'histamine.

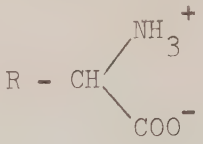
Le groupement imidazole comme le montre la figure ci-dessous, présente un caractère amphotère qui résulte de la présence simultanée d'un groupement NH "pyrrolique" et d'un azote tertiaire "pyridinique". Les valeurs de pK indiquées sur la figure correspondent au cas particulier de la molécule d'imidazole.

L'azote tertiaire N_3 constitue un centre de réactivité important vis à vis des agents électrophiles. Les réactions principales qui engagent cet atome sont la protonation par les acides forts, la formation de liaison hydrogène et celle de complexes avec les métaux. En plus de cette nature basique, l'imidazole a un caractère d'acide faible qui lui donne la possibilité de former des sels avec les métaux .

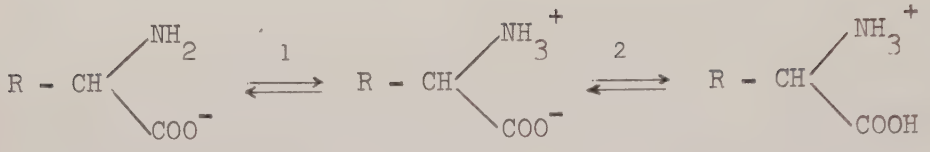


pK_1 = 14,2 (97) pK_2 = 6,95 (49)

De même, la structure moléculaire des acides α aminés de formule générale



varie en fonction du pH,



$pK_1 = 9,17$ $pK_2 = 1,65$

Les valeurs de pK indiquées sur le schéma ci-dessus sont relatives à la partie acide aminé de l'histidine (62).

L'une des principales conséquences du caractère amphotère de l'imidazole et des acides α aminés est l'autoassociation de ces composés.

A l'état solide, les molécules d'imidazole forment des chaînes infinies par l'intermédiaire de liaisons hydrogène fortes NH...N (69). Dans les solvants non polaires, l'imidazole et ses dérivés sont très autoassociés ; des mesures quantitatives par spectroscopie infrarouge (1) ont permis d'évaluer la constante moyenne d'association ($K_{20°}$ = 760 litres $mole^{-1}$).

Les structures cristallines de l'histamine et de l'histidine ne sont pas connues, toutefois on sait que dans les cristaux de glycine (67) et d'alanine (61) les groupements carboxyliques sont liés par liaisons hydrogène aux groupements aminés; on prévoit donc qu'à l'état solide, les molécules d'histamine et d'histidine interagissent les unes sur les autres dans des réseaux complexes de liaisons hydrogène formées entre les divers groupes donneurs NH et les atomes accepteurs d'azote ou d'oxygène.

Nos recherches se sont développées selon deux directions complémentaires : d'une part, l'interprétation des spectres infrarouges et Raman par la mise en oeuvre de méthodes d'analyse de plus en plus rigoureuses et d'autre part, l'application de la spectroscopie de vibration à l'étude des structures moléculaires et des interactions moléculaires.

Les spectres infrarouges et Raman fournissent les mêmes informations, à savoir les énergies de vibration. Toutefois, les intensités relatives des bandes infrarouges sont souvent très différentes de celles des raies Raman ;

certaines vibrations sont ainsi plus faciles à mettre en évidence dans l'une des techniques que dans l'autre. Un avantage de l'effet Raman que nous avons particulièrement exploité est la possibilité d'étudier des solutions aqueuses dans un domaine de fréquences étendu (4000-200 cm^{-1}).

En outre on sait que la spectroscopie infrarouge est l'un des meilleurs moyens expérimentaux pour l'étude des associations intermoléculaires par liaison hydrogène. De très nombreux travaux consacrés à ce type d'interaction ont montré que la fréquence, l'intensité et la forme de la bande de valence d'un groupement AH engagé dans une liaison hydrogène sont considérablement perturbées. Dans le cas de systèmes présentant des interactions fortes, l'interprétation de la structure de la bande νAH est cependant encore l'objet de controverses. En outre, la formation de liaison hydrogène affecte d'autres vibrations, mais les variations spectrales qui leur sont attachées ont été beaucoup moins étudiées que sur la vibration de valence.

Pour comprendre les spectres de vibration des grosses molécules, histamine et histidine, il est indispensable de les analyser par comparaison avec ceux de composés homologues. Toutefois cette méthode d'analyse comparative nécessite qu'au préalable une excellente attribution ait été faite des spectres des molécules têtes de série.

Notre étude a donc porté sur les spectres de vibration de l'imidazole, du méthyl 4(5) imidazole, de l'histamine, de l'histidine et de leurs formes protonées et déprotonées, à l'état solide et en solution aqueuse.

Il nous a paru nécessaire d'effectuer une analyse aussi fine que possible du spectre de vibration de l'imidazole et du méthyl 4(5) imidazole. Pour ce faire, nous avons utilisé comme critères d'attribution des vibrations de l'imidazole : la forme des bandes d'absorption à l'état gazeux, la fréquence et la polarisation des raies Raman en solution aqueuse et le dichroïsme présenté par des lames cristallines. Dans le cas du méthyl 4(5) imidazole, notre interprétation est surtout basée sur la comparaison des spectres infrarouges et Raman de ce composé sous différents états physiques et sur la polarisation des raies Raman. En outre la substitution isotopique d'atomes d'hydrogène par du deutérium nous a permis, dans l'approximation des vibrations de groupe, d'identifier les absorptions propres aux groupements CH, NH et du noyau. Puis, nous avons examiné le comportement des vibrations du groupement NH par formation de liaisons hydrogène et avons donné une interprétation du massif d'absorption νNH. Cet ensemble de résultats constitue la première partie de cette thèse.

Nous avons ensuite étudié les sels d'imidazolium, de méthyl 1 imidazolium et de méthyl 4 imidazolium dans lesquels l'anion formant le sel est

Cl^-, $(C_6H_5)_4 B^-$, $SnCl_6^{--}$ et $SbCl_6^-$. Dans la deuxième partie, nous avons présenté l'interprétation des spectres de vibration de ces sels et avons traité des modifications subies par le spectre de la base par addition d'un proton. Notre étude des ions imidazolium en présence de différents anions nous permet de mettre en évidence des liaisons NH...X^- de forces différentes et de discuter en particulier de la liaison NH...Cl^- des chlorhydrates d'imidazolium.

Dans la troisième partie, nous avons analysé les spectres de l'histamine et de ses chlorhydrates dans différents états physiques.

Enfin dans la quatrième partie, à partir de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur le cycle imidazolique et de ceux connus sur les acides α aminés (28), nous avons essayé d'interpréter les spectres de l'histidine et de ses formes cationiques et anioniques.

- PREMIERE PARTIE -

SPECTRES DE VIBRATION DE L'IMIDAZOLE ET DU METHYL 4(5) IMIDAZOLE. LIAISON HYDROGENE NH...N

CHAPITRE I

SPECTRES DE VIBRATION DE L'IMIDAZOLE

Le spectre de vibration de l'imidazole a fait l'objet de quelques études par spectroscopies infrarouge et Raman. OTTING (73) et ZIMMERMAN (102) ont examiné les spectres infrarouges de l'imidazole à l'état solide et les ont interprétés surtout dans le domaine 4000-2000 cm^{-1} pour en déduire la nature de l'autoassociation. MILONE et BORELLO (70) ont analysé les spectres infrarouges de l'imidazole dans différents états physiques entre 4000 et 400 cm^{-1} et ont proposé une attribution complète du spectre de l'état gazeux. Des travaux par diffusion Raman de l'imidazole à l'état solide et en solution aqueuse ont été publiés respectivement par KOHLRAUSCH et SEKA (54) et par GARFINKEL et EDSALL (37).

Dans le but de compléter et de vérifier ces données, nous avons entrepris l'étude par spectroscopies infrarouge et Raman de l'imidazole et de quelques-uns de ses dérivés deutériés et halogénés sous différents états physiques : gaz, solution, liquide et solide. Dans deux articles déjà publiés, (8, 75) nous avons examiné les régions 4000-1700 et 1700-30 cm^{-1} dans lesquelles absorbent les vibrations fondamentales de la molécule ainsi que certaines vibrations externes.

Dans ce chapitre, après avoir effectué le classement et le dénombrement des vibrations, nous exposerons nos critères d'attribution et nous discuterons rapidement l'interprétation des vibrations fondamentales de la molécule d'imidazole. Puis nous comparerons les fréquences de vibration de l'imidazole dans les différents états physiques et enfin nous examinerons l'influence de la substitution isotopique. Cette partie de notre travail a été faite en collaboration avec Madame C. PERCHARD du laboratoire de Chimie Physique à Thiais, qui a effectué en particulier les mesures Raman et de lointain infrarouge.

I - CLASSEMENT ET DENOMBREMENT DES VIBRATIONS -

La détermination de la structure de l'imidazole par rayons X (69, 98) et par microondes (43) montre que la molécule est plane et appartient au groupe de symétrie C_s. Les 21 vibrations fondamentales actives à la fois en infrarouge et en Raman se divisent en 15 vibrations A' et 6 vibrations A".

La distinction entre vibrations de ces deux types de symétrie a pu être faite à l'aide des trois critères suivants :

1°) à l'état gazeux, l'enveloppe des bandes d'absorption correspondant aux vibrations A' est généralement de type hybride AB, celle des vibrations A", de type C.

2°) en solution aqueuse, les raies Raman dont le degré de polarisation mesuré est assez faible correspondent à des vibrations de type A'.

3°) à l'état solide, l'étude du dichroïsme infrarouge renseigne sur la symétrie des vibrations.

D'autre part, dans l'approximation des vibrations de groupe, on prévoit 3 vibrations du groupement NH (2A' + 1A"), 9 vibrations des groupements CH(6A' + 3A") et 9 vibrations du noyau (7A' + 2A"). Les vibrations planes peuvent alors être représentées par* :

$$15\ A' = 1\ \nu NH + 3\ \nu CH + 1\ \delta NH + 3\ \delta CH + 7R$$

et les vibrations hors du plan par :

$$6A'' = 1\ \gamma NH + 3\ \gamma CH + 2R.$$

Les couplages souvent importants entre vibrations de même type de symétrie rendent ce classement moins rigoureux que le précédent. Les attributions correspondantes ont pu être faites par une étude comparée des spectres des molécules deutériées suivantes : imidazole (D)-1, imidazole (D_3)-2,4,5 et imidazole (D_4)-1,2,4,5 ainsi que des spectres de dérivés halogénés de l'imidazole : tribromo 2,4,5 imidazole hydrogéné et N deutérié.

Nous essaierons, dans un premier paragraphe, d'attribuer les vibra-

---

*Les vibrations de valence, de déformation dans le plan et hors du plan des groupements NH et CH sont notées respectivement ν, δ et γ et les vibrations planes du noyau sont désignées par R_1 à R_7 et celles hors du plan par R_8 et R_9.

tions fondamentales de types A' et A" de l'imidazole et, dans un deuxième, d'identifier les absorptions propres aux groupements CH, NH et du noyau.

II - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS A' ET A" DE L'IMIDAZOLE DANS DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES -

1°) Spectre infrarouge de l'imidazole à l'état gazeux :

L'enveloppe des bandes d'absorption à l'état gazeux est caractéristique de la classe de symétrie : elle dépend de la direction du moment de transition par rapport aux axes principaux d'inertie de la molécule et du rapport des valeurs des moments d'inertie.

Pour déterminer la forme des bandes d'absorption et évaluer l'écart entre les branches P et R, nous avons utilisé les relations développées par GERHARD et DENNISON (40) pour un rotateur symétrique. En effet, les deux moments d'inertie I_A et I_B dans le plan de la molécule ont des valeurs proches, (cf. appendice I) on peut donc considérer la molécule d'imidazole comme un rotateur accidentellement symétrique d'axe principal I_C. Pour les bandes de type A B et C l'écart calculé entre les branches P et R est respectivement de 26 et 42 cm^{-1} (4).

Dans la région de 4000 à 2000 cm^{-1}, on attend quatre fréquences fondamentales A'. Le spectre présente une bande intense du type AB à 3518 cm^{-1} que nous attribuons à νNH et trois faibles maximums d'absorption à 3175, 3145 et 3125 cm^{-1} (fig. 1). L'écart entre les fréquences extrêmes est trop important pour correspondre à une seule vibration plane ; on doit donc distinguer au moins deux fréquences νCH.

Dans la région 2000-400 cm^{-1}, dix-sept vibrations fondamentales dont 11 A' et 6 A" sont attendues. La forte intensité de la branche centrale et l'écart entre les branches latérales, proche de 45 cm^{-1}, permettent de relier les trois bandes à 810, 723 et 513 cm^{-1} à trois fondamentales A" (fig. 1). Les bandes d'absorption moins intenses à 667 et 626 cm^{-1} sont aussi de type C, mais les branches latérales sont trop peu intenses pour être distinguées. L'identification de la sixième bande de type C est moins évidente : nous attribuons l'absorption à 930 cm^{-1} à une branche Q de ce type car l'écart entre cette branche et les voisines semble trop important pour une bande AB.

Toutes les autres absorptions sont de type AB et dues à des vibrations planes. L'enveloppe des bandes vers 1480, 1405, 1083 et 1055 cm^{-1} correspond assez bien à celle prévue par la théorie, tandis que plusieurs autres sont superposées ou trop faibles pour que l'on puisse distinguer les branches P, Q et R (fig. 1).

2°) Spectres infrarouge et Raman de l'imidazole en solution aqueuse :

Les solutions aqueuses ont été étudiées à des concentrations de l'ordre de 5 moles par litre. L'étude infrarouge en fonction de la concentration ainsi que les résultats obtenus par cryométrie (20) montrent que dans ces conditions, l'imidazole n'est pas autoassocié mais est associé à l'eau.

En utilisant le critère de la polarisation Raman, nous pouvons attribuer les neuf raies de fréquence supérieure à 1000 cm^{-1} à des vibrations planes. La trop faible intensité des raies en-dessous de 1000 cm^{-1}, ne permet pas la répartition des vibrations dans les deux types (75).

3°) Spectres infrarouges de l'imidazole à l'état solide :

L'imidazole cristallise dans le système $P2_{1/c}$-C^5_{2h} (69). La maille contient quatre molécules qui sont associées deux à deux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène fortes et forment des chaînes parallèles à l'axe c du cristal (fig. 2). Le groupe spatial est isomorphe du groupe ponctuel C_{2h}. On attend que chacune des 21 vibrations fondamentales de la molécule d'imidazole éclate à l'état solide en quatre composantes, deux actives en absorption (Au et Bu) et deux en diffusion (Ag et Bg) comme le montre le tableau ci-après :

Molécule libre groupe fini C_s	Cristal $P2_{1/c}$ Groupe facteur C_{2h}	ACTIVITE	
15 A'	Ag (21)	R_z α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}, α_{xy}	R
6 A"	Bg (21)	R_x R_y α_{yz}, α_{zx}	R
	Au (21)	T_z M_z M(b)*	IR
	Bu (21)	T_x T_y M_x M_y M(ac)*	IR

* direction du moment de transition par rapport aux axes cristallographiques.

Pour les vibrations Au, le moment de transition est parallèle à l'axe de symétrie b, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe c ; celui des vibrations Bu est contenu dans le plan ac du cristal. Par conséquent, chaque vibration de la molécule isolée donne naissance à deux bandes infrarouges dont l'une a une polarisation perpendiculaire (σ) par rapport à l'axe cris-

tallographique c, tandis que l'autre peut avoir une polarisation quelconque (π ou σ) par rapport à cet axe.

Pour préciser les directions des moments de transition des vibrations Bu du cristal, nous avons effectué la somme vectorielle des moments de transition des quatre molécules de la maille. Dans le cristal, on peut distinguer les vibrations dans le plan de la molécule A' et celles hors du plan A". Soit une vibration A', considérons le couplage de cette vibration dans les quatre molécules de la maille, par rapport aux éléments de symétrie du cristal. Le moment résultant de la vibration Bu obtenu en faisant la somme vectorielle des moments de transition des quatre molécules est parallèle à l'axe c du cristal, la bande correspondante aura donc un dichroïsme π. Par contre dans le cas d'une vibration A", en procédant de la même façon que précédemment, on constate que le moment de transition résultant est toujours perpendiculaire à l'axe c, donc la bande correspondante aura un dichroïsme σ.

Pour simplifier l'analyse des vibrations du cristal d'imidazole, on peut appliquer l'approximation du cristal unidimensionnel. Les interactions entre molécules associées à l'intérieur d'une chaîne étant très supérieures aux interactions entre chaînes, nous pouvons considérer une chaîne comme isolée. Les résultats concernant la polarisation des bandes A' et A" de la molécule isolée obtenus pour ce dernier modèle sont les mêmes que ceux discutés précédemment.

La comparaison des spectres du liquide et du solide montre que la plupart des bandes attribuées aux vibrations fondamentales éclatent, comme il a été prévu à partir des règles de sélection, en deux composantes à l'état solide. De plus, l'étude du dichroïsme infrarouge des bandes d'absorption du cristal orienté d'imidazole permet de distinguer les vibrations A' et A". En lumière polarisée, aucune bande présentant une composante parallèle ne peut être attribuée à une vibration A". Ainsi les bandes σ à 622, 659, 738 -760, 830-837 et 921 cm^{-1} correspondent à des vibrations A". Les autres, telles que 1140-1150 cm^{-1}, présentent deux composantes polarisées différemment ; elles sont attribuées à des vibrations A' (fig. 3) (4, 75).

III -ATTRIBUTION DES VIBRATIONS DES GROUPEMENTS CH, NH ET DU NOYAU -

Nous analyserons successivement les régions spectrales 4000-1700cm^{-1}, 1700-1000 cm^{-1} et 1000-400 cm^{-1}.

1°) Région 4000-1700 cm^{-1}

Dans ce domaine sont attendues uniquement quatre vibrations de valence des groupements NH et CH (A').

La comparaison des spectres infrarouges et Raman des différentes espèces isotopiques de l'imidazole nous permet de distinguer les vibrations de valence des vibrateurs CH situés en position 2 et 4,5. La bande à 3145 cm^{-1} sur le spectre de l'imidazole (D)-1 solide est due aux vibrateurs CH en position 4 et 5 et celle à 3125 cm^{-1} à la superposition de deux composantes, l'une relative au vibrateur CH en 2 et l'autre aux CH en 4, 5 (8).

Le spectre infrarouge de l'imidazole à l'état solide montre entre 3200 et 2200 cm^{-1} un massif intense formé de nombreuses bandes. Cet ensemble de bandes multiples se déplace vers les basses fréquences pour tous les dérivés de l'imidazole deutériés sur l'azote et disparaît pour les sels d'argent, de sodium et de potassium. Ce massif appartient donc certainement aux groupements NH associés par liaisons hydrogène NH...N. A l'état liquide le spectre montre aussi un massif νNH large, mais dont le centre est déplacé de 2800 vers 2900 cm^{-1}. La structure des massifs νNH et νND sera discutée à la fin de cette partie.

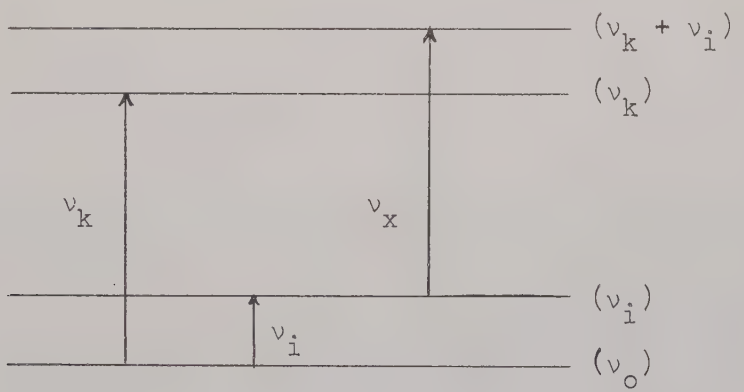
A l'état gazeux, à 190°C, l'imidazole n'est plus autoassocié, la bande νNH du monomère est observée à 3518 cm^{-1}. En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, la bande νNH libre apparaît intense à 3491 cm^{-1}, elle est accompagnée d'un épaulement ν_x de faible intensité vers les basses fréquences. Cette dernière absorption est également présente sur le spectre de l'imidazole en solution dans le fréon 112 (fig. 4). L'existence de cette bande satellite nous a conduit à reprendre l'analyse systématique du comportement de la vibration νNH de divers composés de l'imidazole sous l'influence de la température.

Les spectres infrarouges entre 3500 et 3400 cm^{-1} des méthyl 2, phényl 4(5) et bromo 4(5) imidazoles ont la même allure que celui de l'imidazole (fig. 5 , tableau I). Pour tous ces composés étudiés dans le tétrachlorure de carbone à la température ambiante, la différence des fréquences des bandes νNH et ν_x reste toujours voisine de 15 cm^{-1}. De plus, cette différence semble indépendante du solvant. Ce résultat, joint au fait que l'intensité de ν_x augmente quand la température monte de -10°C à 70°C (fig. 4) suggère que ν_x correspond à une "transition chaude".

Tableau I - Fréquences νNH de dérivés de l'imidazole en solution à 25°C.

Composés	Solvants	νNH	ν_x	νNH - ν_x
Imidazole	Fréon 112	3489,5	3475	15
	$CC\ell_4$	3481	3466	15
Méthyl-2-Im	$CC\ell_4$	3477	3461	16
Phényl-4(5)-Im	$CC\ell_4$	3476	3460	16
Bromo-4(5)-Im	$CC\ell_4$	3470	3455	15

On sait en effet que parmi les niveaux d'énergie d'une molécule polyatomique, si un niveau de vibration (ν_i) est suffisamment proche du niveau fondamental (ν_o), il sera notablement peuplé à la température ordinaire. Dans ces conditions, des transitions appelées "transitions chaudes" pourront partir du niveau (ν_i) vers un niveau supérieur ($\nu_k + \nu_i$), combinaison des deux niveaux (ν_i) et (ν_k), comme cela est représenté ci-dessous.



Soit ν_x la fréquence de cette transition $\nu_x = (\nu_k + \nu_i) - (\nu_i)$. A cause de l'anharmonicité, ν_x est légèrement inférieure à ν_k.

Le rapport des densités optiques des bandes ν_x et ν_k est égal au rapport des populations des niveaux (ν_o) et (ν_i) et suit la loi de Boltzmann.

$$\frac{I_i}{I_k} = g_{\nu_i} \exp\left(\frac{-hc\,\nu_i}{kT}\right)$$

expression dans laquelle g_{ν_i} est le degré de dégénérescence du niveau (ν_i).

Dans le cas de l'imidazole et de ses dérivés, la mesure de la densité

optique de la bande ν_x est trop imprécise pour déterminer le rapport des populations et en conséquence la fréquence du niveau (ν_i). Nous avons donc supposé que le niveau (ν_i) de l'imidazole mis en jeu était celui de plus basse fréquence, c'est-à-dire celui associé à la vibration γNH*. Nous ne connaissons pas la fréquence exacte de la vibration γNH libre en solution ; étant donné sa position à l'état gazeux (513 cm^{-1}) (75), nous pensons qu'en solution dans un solvant inerte elle est vers 540 cm^{-1}. Les rapports calculés des populations des niveaux (ν_i) et (ν_o) à différentes températures : -10°C, 10°C et 70°C sont faibles et égaux respectivement à 0,05, 0,07 et 0,1, ce qui semble en accord avec nos résultats expérimentaux.

Rappelons que l'existence d'une telle transition chaude a été montrée pour la bande νNH du pyrrole (64), et suggérée pour l'imidazole lui-même par analogie avec le pyrrole (36).

2°) Région 1700-1000 cm^{-1} :

Seules, des vibrations planes A' sont attendues dans cette région. Effectivement à l'état gazeux, on n'observe pas de bande de type C (fig. 1) et en solution aqueuse toutes les raies Raman sont polarisées (75). La comparaison des spectres infrarouges et Raman permet d'identifier neuf vibrations fondamentales A' dans cette région. L'attribution de ces bandes est faite à l'aide des spectres des molécules deutériées : imidazole (D)-1 et imidazole (D_4) mais également du spectre du tribromo 2,4,5 imidazole (D)-1. En effet, les spectres de ces deux derniers composés ne doivent présenter entre 1700 et 1000 cm^{-1} que des absorptions dues aux vibrations de noyau. Les cinq bandes à 1453, 1430, 1338, 1260 et 1114 cm^{-1} de l'imidazole (D_4) sont attribuées aux vibrations de noyau R_1-R_5 (4, 75).

Sur le spectre de l'imidazole (D)-1, on observe trois nouvelles bandes dans cette région à 1241, 1101 et 1060 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations de déformation δCH couplées avec les vibrations de noyau R_1 à R_4. Sur le spectre infrarouge de l'imidazole solide, les vibrations δCH ont des fréquences presque identiques. Il apparaît une nouvelle bande attribuable à δNH. Les vibrations de noyau R_2, R_4 et R_5 ne subissent qu'une légère élévation de

---

*Signalons que dans le cas des autres dérivés, d'autres niveaux de fréquences plus basses pourraient intervenir.

fréquence par remplacement du groupement ND par NH alors que les vibrations R_1 et R_3 sont déplacées de 1495 , 1355 cm^{-1} vers 1541 , 1448 cm^{-1} (Tableau III).

3°) Région 1000-400 cm^{-1}

Dans la région de 1000 à 400 cm^{-1}, nous attendons deux vibrations A' et six vibrations A".

L'ensemble des critères énoncés précédemment nous permet d'attribuer les bandes vers 936 et 895 cm^{-1} aux deux vibrations A', R_6 et R_7. Ces vibrations se couplent dans les composés N deutériés avec la vibration δND observée vers 910 cm^{-1}.

La vibration A", γNH est masquée sur le spectre infrarouge de l'imidazole solide par la vibration R_6. Cependant, nous pouvons l'identifier avec certitude car elle est beaucoup plus sensible que les autres vibrations à l'effet de froid ; en effet à -180°C elle apparaît à 958 cm^{-1}. De même la bande correspondante γND vers 670 cm^{-1} subit un déplacement de 20 cm^{-1} par refroidissement à -180°C. Les cinq autres vibrations situées sur le spectre infrarouge de l'imidazole vers 925, 834, 746, 657 et 620 cm^{-1} sont peu sensibles à la deutériation du groupement NH. Par comparaison des spectres infrarouges de l'imidazole et du tribromo 2,4,5 imidazole, nous attribuons les trois premières absorptions aux vibrations de déformation γCH et les deux autres aux vibrations de noyau R_8 et R_9. Par deutériation des groupements CH, toutes ces bandes sont plus ou moins déplacées (Tableau III)(4, 75).

IV - COMPARAISON DES FREQUENCES DE VIBRATION DE L'IMIDAZOLE DANS DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES -

L'étude de l'imidazole dans les différents états physiques a permis de déterminer l'influence de la liaison hydrogène sur le spectre de vibration. Les vibrations les plus sensibles sont, comme on s'y attendait, la vibration νNH dont la fréquence diminue de 700 cm^{-1} et la vibration γNH dont la fréquence monte de 420 cm^{-1} quand on passe de l'état gazeux à l'état solide. Pour les autres vibrations, on peut constater un glissement de fréquence entre le spectre du gaz et celui du solide égal au plus à 20 cm^{-1} (Tableau II).

V - COMPARAISON DES FREQUENCES DE VIBRATION DES QUATRE ESPECES ISOTOPIQUES DE L'IMIDAZOLE -

Les vingt et une vibrations fondamentales de l'imidazole, de l'imidazole (D)-1, de l'imidazole (D_3)-2,4,5 et de l'imidazole (D_4) ont été identifiées, leurs fréquences sont rassemblées dans le tableau III. Ces attribu-

tions ont été contrôlées par la règle du produit et de la somme (cf. appendice I). Cette analyse a mis en évidence le couplage entre les vibrations planes du noyau et les vibrations de déformation δNH et δCH ainsi que l'interaction des vibrations du noyau R_8 et R_9 avec les vibrations γCH.

Les seules vibrations relativement pures sont les vibrations νCH, R_5, R_6 et γNH, toutes les autres vibrations sont plus ou moins couplées les unes avec les autres.

Une publication récente de CORDES et WALTER (21) présente les spectres infrarouges de l'imidazole, du tétradeutério imidazole et de quelques dérivés trihalogénés sans tenir compte ni du travail de MILONE et BORELLO (70) ni de nos articles (8 , 75). Leurs résultats expérimentaux sont semblables aux nôtres mais leur interprétation, basée uniquement sur la comparaison des spectres infrarouges à l'état solide, est souvent différente de celle que nous avons présentée.

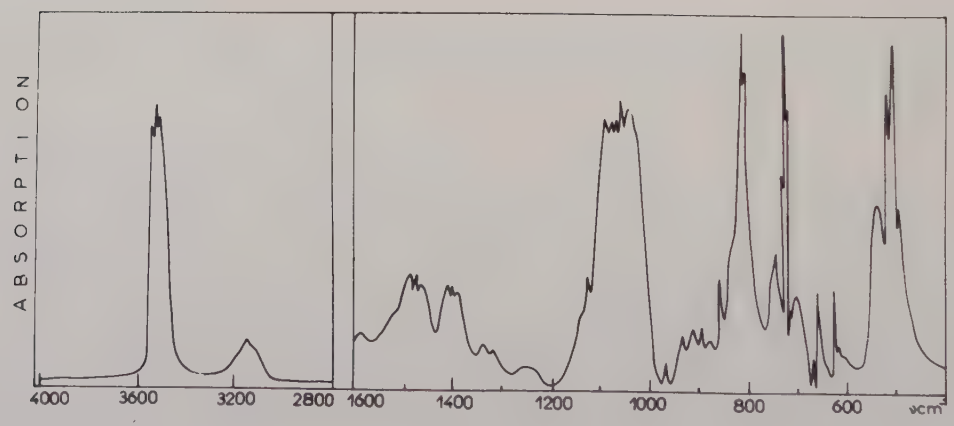


fig. 1 - Spectre infrarouge de l'imidazole à l'état gazeux à 100°C.

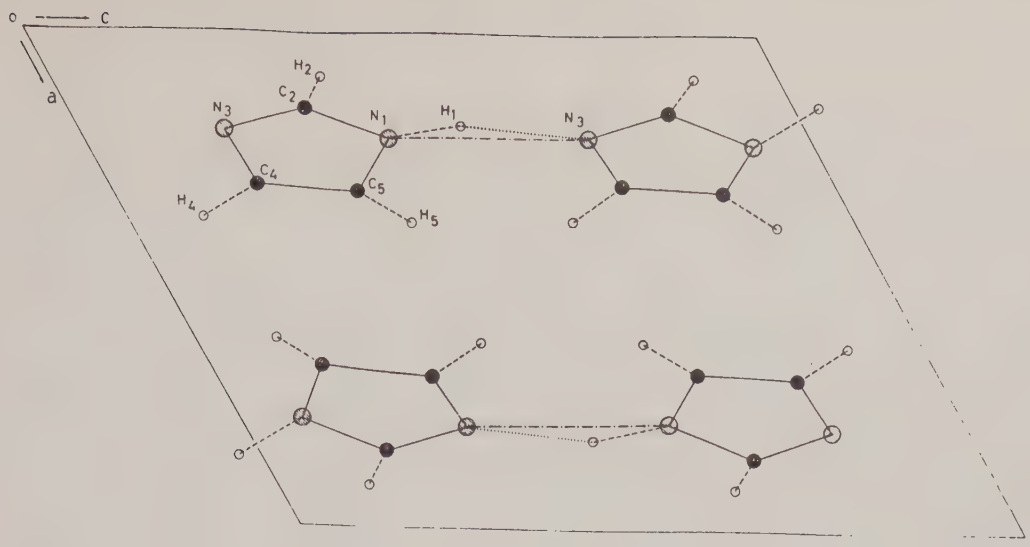


fig. 2 - Structure cristalline de l'imidazole. Projection suivant l'axe b [D'après Martinez - Carrera (69)].

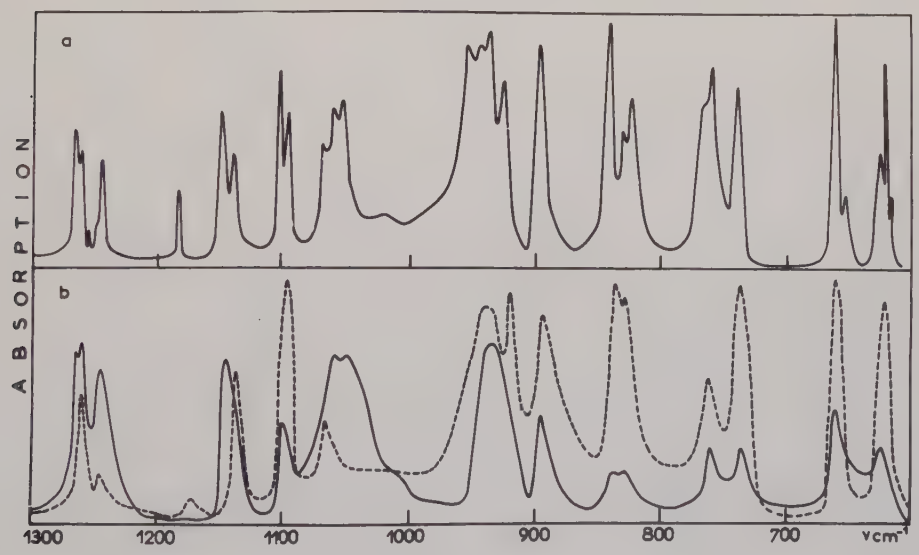


fig. 3 - Spectres infrarouges de l'imidazole à l'état solide :
a, cristal refroidi à -180°C ; b, cristal orienté en lumière polarisée : les traits continus et pointillés représentent l'absorption avec le vecteur champ électrique E de la lumière respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe c du cristal.

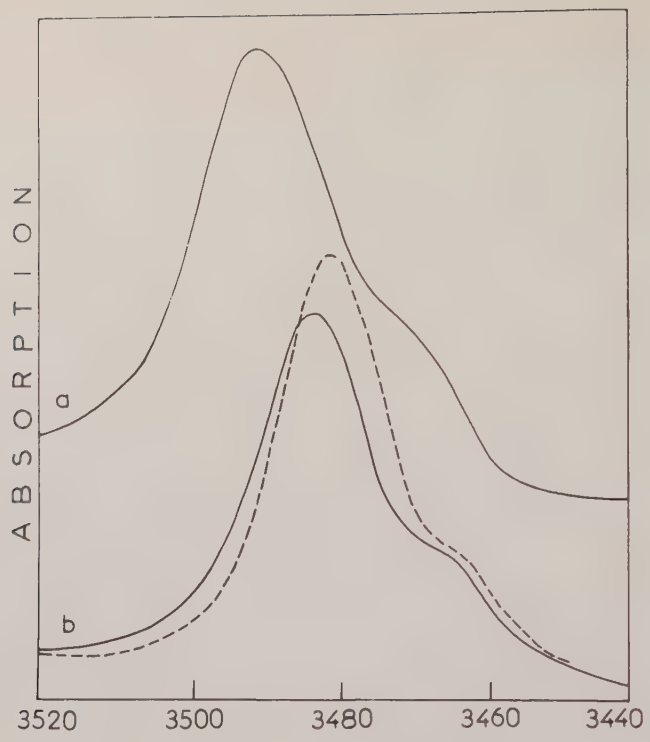


fig. 4 - Spectres infrarouges de l'imidazole en solution dans a) le Fréon 112 b) le tétrachlorure de carbone : trait pointillé à 28°C, trait plein à 70°C.

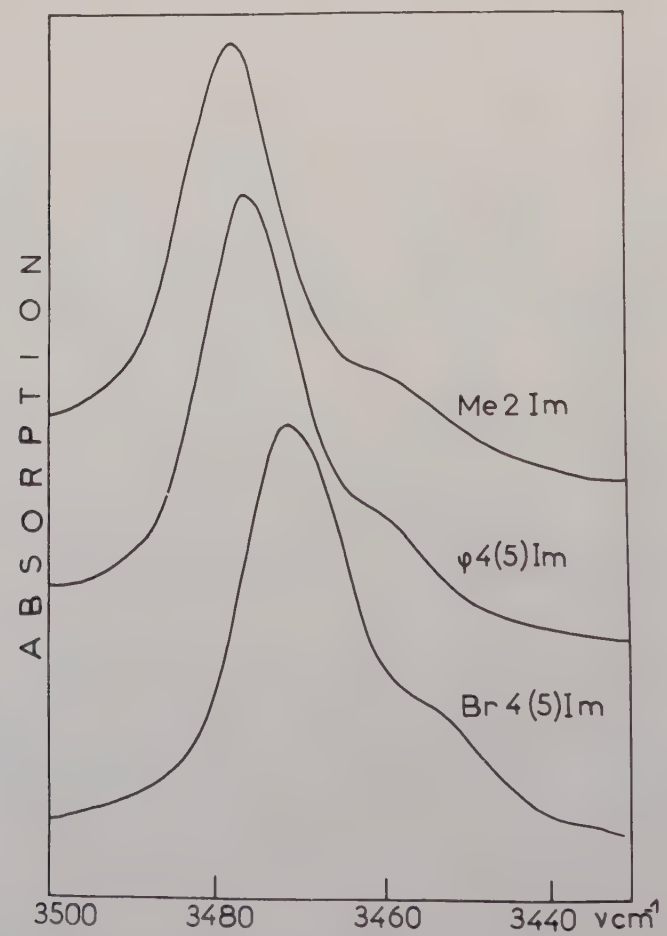


fig. 5 - Spectres infrarouges des méthyl 2, phényl 4(5) et bromo 4(5) imidazoles en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Tableau II - Fréquences fondamentales de l'imidazole à l'état gazeux, en solution aqueuse, à l'état liquide pur et à l'état solide.

Vibrations		Gaz (1)	Solution (2)	Liquide	Solide (3)
				(3400)	
A'	1 νNH	3518	-	2900	2800
	2 νCH (4,5)	3160	3156		3145
	3 νCH (4,5)	3135	3131		3125
	4 νCH (2)	3135	3131		3125
	5 noyau R_1	1530	1532	1530	1541
	6 noyau R_2	1480	1485	1480	1485
	7 noyau R_3	1405	1428	1430	1448
	8 noyau R_4	1330	1328	1325	1324
	9 noyau R_5	1127	1135	1135	1142
	10 δNH		1160	(1160) 1235	1242
	11 δCH	1260	1259	1255	1262
	12 δCH	1074	1094	1090	1099
	13 δCH	1055	1067	1060	1055
	14 noyau R_6	890	928	930	936
	15 noyau R_7	855	865		895
A"	1 γCH	930	914	915	925
	2 γCH	809	842	820	834
	3 γCH	723	757	740	746
	4 noyau R_8	667	666	660	657
	5 noyau R_9	626	620	615	620
	6 γNH	513		∿ 870	930

(1) Fréquence du centre de la bande (2) Valeur moyenne des fréquences infrarouges et Raman (3) Valeur moyenne s'il y a plusieurs composantes.

Tableau III - Fréquences[1] fondamentales de l'imidazole, de l'imidazole (D)-1, de l'imidazole (D_3)-2, 4, 5 et de l'imidazole (D_4) à l'état solide.

Vibrations		Imidazole	Imidazole(D)-1	Imidazole(D_3)-2,4,5	Imidazole(D_4)
A'	1 νNH (ND)	2800	2132	2800	2140
	2 νCH (CD)4,5	3145	3140	2376[2]	2376[2]
	3 νCH (CD)4,5	3125	3120	2329[2]	2334[2]
	4 νCH (CD)2	3125	3120	2346[2]	2334[2]
	5 noyau R_1	1541	1495	1510	1453
	6 noyau R_2	1485	1475	1458	1430
	7 noyau R_3	1448	1355	1428	1338
	8 noyau R_4	1324	1317	1273	1260
	9 noyau R_5	1142	1134	1122	1114
	10 δNH (ND)	1242	914	1205	915
	11 δCH (CD)	1262	1241	(962)	(955)
	12 δCH (CD)	1099	1101	892	850
	13 δCH (CD)	1055	1060	808	805
	14 noyau R_6	936	960	962	955
	15 noyau R_7	895	875		885
A"	1 γCH (CD)	925	924	767	764
	2 γCH (CD)	834	836	725	725
	3 γCH (CD)	746	746	600	598
	4 noyau R_8	657	652	550	548
	5 noyau R_9	620	615	525	525
	6 γNH (ND)	930	672	930	670

(1) Valeur moyenne s'il y a plusieurs composantes.

(2) Valeurs Raman

CHAPITRE II

-:-:-:-:-:-

SPECTRES DE VIBRATION DU METHYL 4(5) IMIDAZOLE

Dans le méthyl 4(5) imidazole le groupement CH 4 ou 5 de l'imidazole est remplacé par le groupement $C-CH_3$. Nous avons choisi cette molécule en vue de préciser l'influence de la substitution en position 4 ou 5 sur les vibrations propres du noyau imidazolique et de comprendre les spectres de vibration de l'histamine et de l'histidine.

Il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité d'existence de cet azole sous les deux formes tautomères en équilibre, méthyl 4 imidazole et méthyl 5 imidazole.

Comme dans le cas de l'imidazole nous avons examiné les spectres du méthyl 4(5) imidazole dans différents états physiques afin de déterminer quelques caractéristiques du composé autoassocié et l'effet de la liaison hydrogène NH...N sur le spectre ; nous présenterons ces résultats dans le chapitre suivant.

Peu de travaux ont été faits sur les spectres de vibration du méthyl 4(5) imidazole : seuls en ont été publiés les spectres infrarouges des états solide et fondu (101) et les spectres Raman de la solution aqueuse (37).

A notre connaissance, aucune attribution détaillée n'a été proposée.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres infrarouges de 3500 à 1700 cm^{-1} des méthyl 4(5) imidazole, méthyl 4(5) imidazole (D)-1, méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4), méthyl 4(5) imidazole (D_3)-1,2,5(4), bromo 4(5) imidazole, bromo 4(5) imidazole (D)-1, nitro 4(5) imidazole et phényl 4(5) imidazole à l'état solide sont représentés sur les figures 6 et 7. La figure 8 montre les spectres Raman des composés méthylés en solution aqueuse H_2O ou D_2O. Sur les figures 9 à 12, nous avons porté les spec-

tres infrarouges et Raman entre 1700 et 200 cm^{-1} des quatre méthyl 4(5) imidazoles, sous différents états physiques. Les spectres infrarouges entre 1700 et 200 cm^{-1} du bromo 4(5) imidazole et de son homologue N-deutérié sont représentés sur la figure 13. Enfin la figure 14 représente les spectres infrarouges des méthyl 4(5) imidazole et méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4) entre 3520 et 3440 cm^{-1} dissous dans des solvants inertes.

Les fréquences, l'intensité relative et l'attribution des différentes bandes d'absorption et de diffusion de ces composés sont rassemblées dans les tableaux IV à XIII.

Dans la suite du texte, le méthyl 4(5) imidazole sera désigné par l'abréviation suivante : MIm; pour les composés deutériés nous indiquerons à la suite le nombre de deutériums et leurs positions sur le cycle.

DISCUSSION

Nous présenterons tout d'abord un classement des vibrations du MIm. Puis nous analyserons les spectres infrarouges et Raman de cette molécule en envisageant successivement les régions spectrales 4000-1700 cm^{-1}, 1700-1000 cm^{-1}, et enfin 1000-200 cm^{-1}. Après avoir comparé les spectres du MIm à ceux de l'imidazole nous examinerons la tautomérie des dérivés de l'imidazole monosubstitué en 4 ou 5.

I - CLASSEMENT ET DENOMBREMENT DES VIBRATIONS -

La structure des molécules MIm n'est pas connue. Si l'on admet la symétrie maximale C_s, les 30 vibrations fondamentales se divisent en 20 vibrations planes A' et 10 vibrations hors du plan A".

D'autre part, dans l'approximation des vibrations de groupe* on prévoit 9 vibrations du groupement CH_3 (5 A' et 4 A"), 6 vibrations des groupements CH imidazoliques (4 A' et 2 A"), 3 vibrations du groupement NH (2 A'et 1 A") et 12 vibrations du squelette (9 A' et 3 A").

On prévoit que les couplages vibrationnels seront différents de ceux

---

*Pour désigner les vibrations de groupe, nous utilisons les symboles usuels. Les trois vibrations du groupement $C\text{-}CH_3$ sont désignées par $\nu C\text{-}C$, $\delta C\text{-}C$ et $\gamma C\text{-}C$. Enfin les vibrations du groupement méthyle sont indiquées par ν_s, ν'_s, et ν_a pour les vibrations de valence, δ_s, δ'_s et δ_a pour les déformations, ρ pour les balancements.

de l'imidazole et qu'en particulier les vibrations de noyau seront déplacées. Nous avons utilisé comme critère d'identification des deux types de symétrie la polarisation des raies de diffusion en solution aqueuse. L'attribution aux vibrations de groupe a été faite par comparaison des spectres infrarouges et Raman du MIm, du bromo 4(5) imidazole et de leurs dérivés deutériés ainsi que des composés nitré et phénylé. Elle est présentée dans les tableaux VII et XIII et est discutée dans la suite de ce travail.

II - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 4000-1700 cm^{-1} -

On attend dans ce domaine, 5 vibrations fondamentales de type A' (νNH, 2 νCH, $\nu_s CH_3$ et $\nu'_s CH_3$) et une vibration de type A" ($\nu_a CH_3$). Sur les spectres infrarouges du MIm à l'état liquide (fig. 16) et solide (fig. 6) les vibrations de valence νCH imidazoliques et aliphatiques sont masquées par un massif d'absorption très intense. Elles n'apparaissent clairement que sur les spectres infrarouges des dérivés N deutériés (fig. 6), et sur les spectres de diffusion des solutions aqueuses (fig. 8). La comparaison des spectres de vibration du MIm et des MIm (D_2)-2,5(4) et (D_3)-1,2,5(4) permet de séparer les bandes dues au groupement méthyle situées au-dessous de 3050 cm^{-1} de celles dues aux CH imidazoliques situées au-dessus de cette fréquence (fig. 6, 8).

- Vibrations du groupement méthyle :

Le spectre Raman du MIm en solution aqueuse présente quatre raies de diffusion à 3000, 2960, 2938 et 2880 cm^{-1} (fig. 8). La bande très intense et fortement polarisée à 2938 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique $\nu_s CH_3$. Le spectre infrarouge du MIm (D)-1 en solution dans D_2O montre également quatre absorptions légèrement déplacées à 2980, 2956, 2930 et 2873 cm^{-1}. Enfin sur le spectre infrarouge de ce dérivé à l'état liquide, ces absorptions sont abaissées vers 2976, 2944, 2923 et 2865 cm^{-1}. Par analogie avec d'autres composés hétérocycliques méthylés (33), nous attribuons la bande intense à 2923 cm^{-1} à $\nu_s CH_3$, celles à 2946 cm^{-1} à $\nu_a CH_3$, 2976 cm^{-1} à $\nu'_s CH_3$ et enfin l'absorption relevée vers 2865 cm^{-1} à l'harmonique d'une vibration de déformation δCH_3. Les trois vibrations fondamentales νCH_3 et l'harmonique de la vibration de déformation se manifestent à des fréquences très proches sur les spectres infrarouges du MIm (D_3)-1,2,5(4) à l'état liquide et solide (fig. 6, tableau V).

- Vibrations de valence νCH et νCD imidazoliques :

Le spectre Raman du MIm présente deux bandes polarisées à 3150 et 3136 cm^{-1} que l'on retrouve pratiquement aux mêmes positions dans les spec-

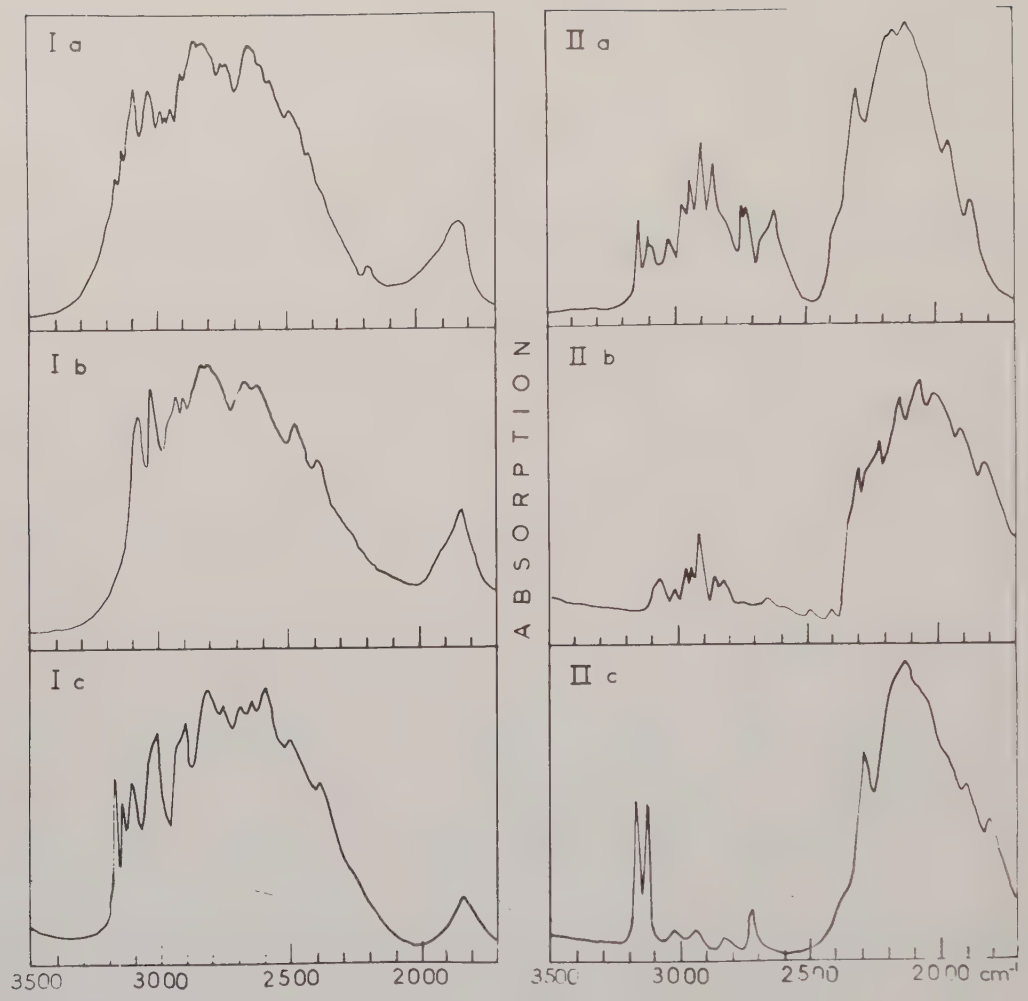


fig. 6 - Spectres infrarouges des composés : Ia) MIm ; Ib) MIm (D_2)-2,5(4) ; Ic) Br 4(5) Im et de leurs homologues N deutériés : IIa, IIb, IIc à l'état solide.

Tableau IV - Spectres infrarouges (4000-1700 cm^{-1}) du méthyl 4(5) imidazole et du méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4)

Méthyl 4(5) imidazole				Méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4	
Gaz à 190°C	Liquide à 45°C	Solide 25°C	Solide -180°C	Liquide 45°C	Solide 25°C
3528					
3520 TF					
3508					
	3375 ep			3375 ep	
	3185 ep		3170 ep		
3140 f		3150 ep	3155 ep	3150 ep	
3120 f	3120 TF	3127 ep	3132 m		
		3115 ep	3112 ep		
	3090 TF	3085 TF	3100 TF		
			3090 TF		
3050 f		3030 TF	3042 TF	3065 TF	3060 TF
			3036 TF		
			3010 ep	3020 ep	3015 TF
			2998 m		
2985 ep	2985 TF	2985 m	2980 m		2985 ep
2970 m	2970 TF		2962 m		
2945 F		2945 m	2943 F	2950 ep	2940 m
			2938 F		
	2925 TF	2915 m	2915 F	2930 TF	2920 m
			2910 ep		
2900 ep			2900 F		
	2865 TF	2855 TF	2860 TF	2865 TF	2850 TF
	2830 TF	2820 TF	2825 TF	2825 TF	2815 TF
			2800 TF		
	2740 TF	2745 TF	2760 ep		2770 TF
		2725 TF	2727 TF	2745 TF	2735 TF
	2660 TF	2660 ep	2680 ep		
		2640 TF	2640 TF	2645 F	2650 ep
	2600 TF	2560 ep	2570 TF		2620 TF
	2500 F	2500 F	2500 TF		
		2460 ep	2480 ep	2485 ep	2480 ep
		2420 ep	2420 ep		
		2360 ep	2380 ep	2370 ep	2380 ep
			2300 ep		
			2270 ep		
		2180 ep	2190 m		
			2070 f		
	1910 m		1890 F	1875 m	
	1840 m		1853 F		
		1826 m	1830 ep		1825 m

Raman MIm : 3160, 3136, 3000, 2960, 2938, 2880

MIm (D_2)-2,5(4) : 2361, 2330, 3000, 2965, 2935.

Tableau V - Spectres infrarouges (4000-1700 cm^{-1}) du Méthyl 4(5) imidazole (D)-1, du méthyl 4(5) imidazole (D_3)-1,2,5(4) et du bromo 4(5) imidazole (D)-1.

Méthyl 4(5) imidazole (D)-1		Me 4(5) imidazole (D_3)-1,2,5(4)	Br 4(5) imidazole (D)-1
Liquide 45° C	Solide 25°C	Solide	Solide
3138 ep	3144 m		3153 m
3116 m	3115 m		3126 m
3095 ep	3100 ep		
		3060 m	
	3030 m		
		3000 f	3000 f
2976 ep	2976 m	2970 m	
	2960 ep		
2946 F	2944 F	2944 ep	
2923 F	2920 F	2920 F	2910 f
2865 F	2864 F	2860 F	
	2828 ep	2810 F	2810 f
2740 ep	2744 m		
2720 m	2730 m	2730 m	2710 m
2670 f	2665 ep	2660 m	2650 f
	2640 ep	2630 ep	
2612 f	2620 m		2600 f
2580 f		2565 ep	
2540 f		2490 f	
		2410 ep	
2345 ep		2353 ep	
2305 F	2305 TF	2310 F	2290 TF
		2250 ep	
2180 TF	2165 TF	2225 F	2170 TF
2140 TF	2120 TF	2150 TF	2120 TF
		2085 TF	2070 TF
1990 ep	1940 ep	1980 TF	1980 ep
1890 m	1860 ep	1900 TF	1905 ep
1830 ep		1810 ep	1805 ep
		1720 ep	1750 ep

Raman MIm (D)-1 : 3150, 3133, 3000, 2965, 2935, 2880

MIm (D_3)-1,2,5(4):2360, 2332, 3000, 2965, 2938.

tres Raman et infrarouge du MIm (D)-1 en solution dans D_2O. (fig. 8, tableau VII). Les absorptions dues aux vibrations de valence νCH imidazoliques sont déplacées par action intermoléculaire sur les spectres infrarouges du MIm (D)-1 à l'état liquide et solide vers 3138 et 3116 cm^{-1} (fig. 6, tableau V).

Notons que les fréquences Raman des vibrations νCH du MIm sont proches de celles de l'imidazole. L'interaction entre les vibrateurs CH en positions 4 et 5 dans l'imidazole est donc faible. Par analogie avec l'imidazole (8), la vibration νCH (2) est attribuée à la raie Raman à 3136 cm^{-1}. Les vibrations νCH des bromo 4(5), nitro 4(5) et phényl 4(5) imidazoles apparaissent à des fréquences voisines de celles du MIm entre 3155 et 3115 cm^{-1} mais avec des intensités relatives différentes (fig. 6, 7, tableau VII).

Les bandes analogues νCD ne sont pas visibles sur les spectres infrarouges du MIm (D_2)-2,5(4) et de son homologue N deutérié car elles sont masquées par les massifs νNH et νND associés (fig. 6). En Raman l'attribution est compliquée par la présence de bandes de combinaisons ou d' harmoniques (fig. 8). En solution aqueuse on observe en effet plusieurs raies mais seules, deux d'entre elles, situées à 2360 et 2330 cm^{-1} sont vues à la fois sur les spectres du MIm (D_2)-2,5(4) et de son homologue N deutérié; aussi les faisons-nous correspondre aux deux vibrations fondamentales νCD (fig. 8 , tableau VII).

- Vibrations de valence νNH et νND :

La bande νNH du monomère à l'état gazeux est observée à 3520 cm^{-1}. En solution dans le tétrachlorure de carbone, elle apparait double à 3481, 3476 cm^{-1} (fig. 14). Nous attribuons ce dédoublement aux deux formes tautomères en équilibre, ainsi que nous en discutons plus loin. Ces bandes libres n'apparaissent plus dans les spectres d'absorption du MIm à l'état liquide pur et à l'état solide. Elles sont remplacées par un massif intense situé entre 3200 et 2200 cm^{-1}, formé de nombreuses bandes qui se déplacent vers les basses fréquences par deutériation sur l'azote (fig. 6, 16). Ce massif est attribuable à la vibration de valence du groupement NH associé par liaison hydrogène NH...N entre deux molécules de MIm.

Les massifs des vibrations νNH des phényl 4(5), bromo 4(5) et nitro 4(5) imidazoles à l'état solide sont centrés respectivement à 2700, 2700 et 2820 cm^{-1} (fig. 6, 7, tableau VI). Dans le cas du dérivé nitré, il est possible que le système de liaisons hydrogène soit différent de celui des autres dérivés, et qu'il existe des liaisons NH...O.

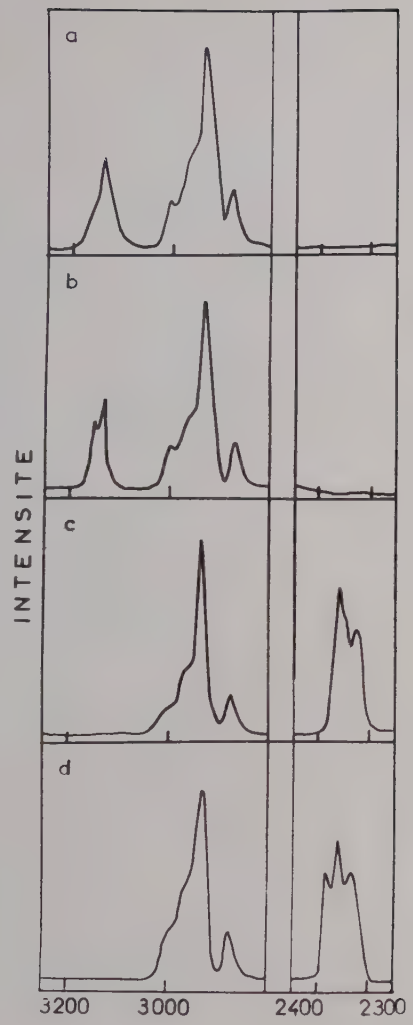


fig. 8 - Spectres Raman des composés a) MIm, b) MIm (D)-1, c) MIm (D_2)-2,5(4), d) MIm (D_3)-1,2,5(4) en solution aqueuse.

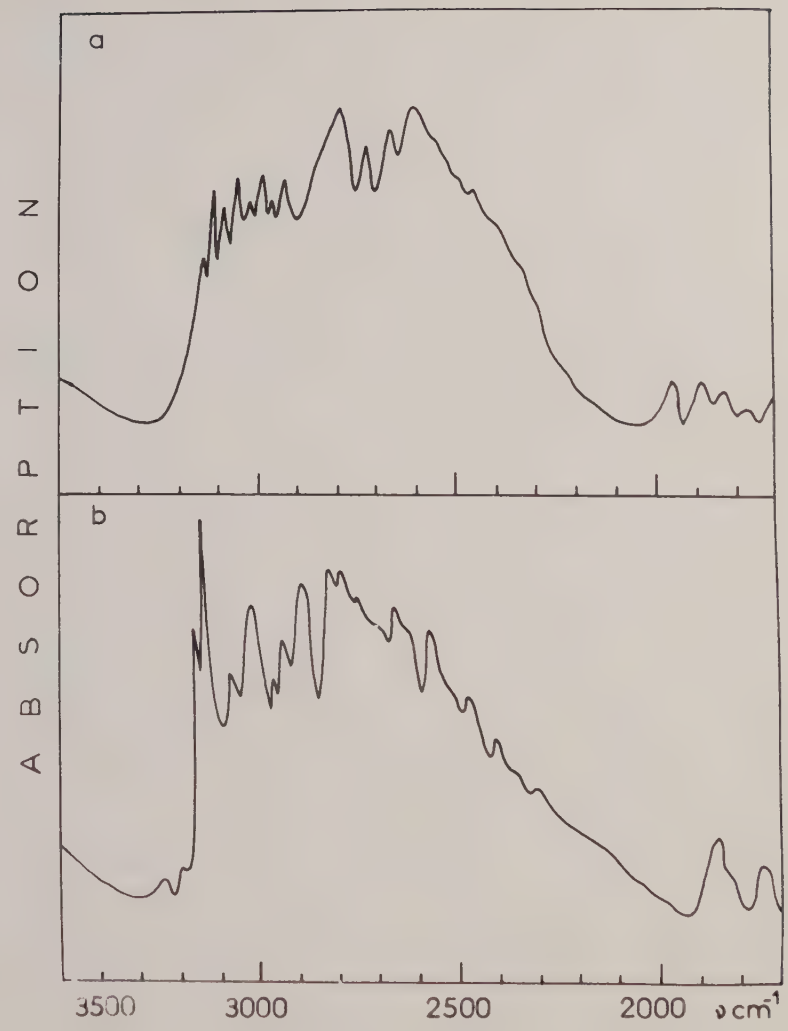


fig. 7 - Spectres infrarouges a) du phényl 4(5) imidazole, b) du nitro 4(5) imidazole à l'état solide.

Tableau VI - Spectres infrarouges (4000-1700 cm^{-1}) des phényl 4(5), bromo 4(5) et nitro 4(5) imidazoles.

Phényl 4(5) imidazole		Bromo 4(5) imidazole		Nitro 4(5) imidazole
Liquide 130°C	Solide 25°C	Liquide 130°C	Solide 25°C	Solide 25°C
3415 TF		3420 TF		
				3230 f
				3190 f
		3150 TF	3154 F	3154 F
3130 TF	3130 ep	3120 TF	3127 m	3142 TF
	3115 m			
	3085 m		3090 m	
3060 TF	3055 F			3065 ep
	3020 m	3030 F	3015 ep	
2990 F	2990 F		3000 TF	3010 TF
	2960 ep			2966 ep
2930 ep	2935 m			2940 F
	2910 ep	2915 F	2910 ep	
			2893 F	2880 TF
2850 TF	2850 TF			
		2830 F		
	2810 TF		2810 TF	2820 TF
	2775 ep			2785 TF
			2745 F	2755 ep
2730 ep	2730 TF			
			2700 ep	2700 ep
2665 ep		2680 ep	2685 F	2660 F
			2640 F	2640 ep
2610 ep	2620 TF	2600 ep		
			2590 TF	
	2580 ep			2570 F
	2500 ep	2500 ep		
	2470 ep		2485 ep	2480 ep
			2440 ep	
				2420 ep
		2395 tf	2390 m	
			2370 ep	
				2320 tf
1950 m	1960 m			
1875 m	1895 m			1850 m
	1837 m			
	1825 m		1815 m	
1800 m				
	1770 m			

Tableau VII - Fréquences des vibrations fondamentales de valence νCH(CD) et νNH(ND) de quelques dérivés de l'imidazole.

Composé	Etat physique	Spectre	νCH	νCH	νNH
Méthyl 4(5) imidazole	Gaz 200°C	IR	3140	3120	3520
	Liquide 45°C	IR	masqué	masqué	2900
	Solide 25°C	IR	3127	3115	2750
	Solide-180°C	IR	3132	3112	2700
	Solution H_2O	R	3160	3136	
Méthyl 4(5) imidazole D-1	Liquide 45°C	IR	3138	3116	2200
	Solide	IR	3144	3115	2120
	Solution D_2O	IR	3150	3132	
	Solution D_2O	R	3150	3133	
Méthyl 4(5) Im (D_2)-2,5(4)	Solide	IR	masqué	masqué	2750
	Solution H_2O	R	2361	2330	
Méthyl 4(5) Im (D_3)-1,2,5(4)	Solide	IR	masqué	masqué	2100
	Solution D_2O	R	2360	2332	
Phényl 4(5) imidazole	Liquide 130°C	IR	masqué	masqué	3000
	Solide	IR	3130	3115	2700
Bromo 4(5) imidazole	Liquide 130°C	IR	3150	3120	3050
	Solide	IR	3154	3127	2700
Bromo 4(5) imidazole (D)-1	Solide	IR	3156	3126	2120
Nitro 4(5) imidazole	Solide	IR	3156	3142	2820

III - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1700 - 1000 cm^{-1} -

Seules certaines vibrations planes du squelette (R_1 à R_5, δNH, 2 δCH) et cinq vibrations de déformation du groupement méthyle (3 A' + 2 A") sont attendues entre 1700 et 1000 cm^{-1}. L'approximation des vibrations de groupe dans ce domaine est moins rigoureuse que dans le domaine de hautes fréquences. Néanmoins nous l'utiliserons pour proposer une interprétation des spectres et nous discuterons successivement les vibrations δNH, δCH que l'on peut localiser facilement par la deutériation spécifique, puis les vibrations du squelette et enfin celles du groupement méthyle.

- Vibration de déformation δNH :

Afin d'attribuer la vibration de déformation δNH à l'état solide, nous avons d'abord étudié les spectres infrarouges du bromo 4(5) imidazole et de son dérivé N deutérié (fig. 13, tableau XII). Les bandes entre 1600 et 1200 cm^{-1} du dérivé hydrogéné se déplacent vers les basses fréquences après deutériation, la bande à 1202 cm^{-1} disparaît. Dans la région de 1000 à 900 cm^{-1}, en revanche, la bande forte à 960 cm^{-1} monte vers 998 cm^{-1} et une nouvelle bande apparaît à 920 cm^{-1}. Ces observations nous permettent d'attribuer la bande à 1202 cm^{-1}, à la vibration δNH couplée avec des vibrations de noyau et celle à 920 cm^{-1} à la vibration δND également couplée, mais avec d'autres vibrations de noyau (tableau XII).

La comparaison des spectres des quatre espèces isotopiques du MIm à l'état solide montre que les vibrations δNH et δND ont un comportement semblable à celui des vibrations analogues du dérivé bromé. La vibration δNH du MIm se manifeste à l'état solide par une bande peu intense à 1190 cm^{-1} (fig. 9, tableau VIII) ; elle paraît fortement couplée avec les vibrations de noyau R_1 et R_3, ces dernières en effet descendent de 1580 et 1444 cm^{-1} à 1563 et 1373 cm^{-1} dans le MIm (D)-1 solide (fig. 10, tableau IX). Le comportement de la vibration δNH du MIm (D_2)-2,5(4) est à peu près semblable. Dans la région 1600 à 1100 cm^{-1}, on attend pour le MIm (D_3)-1,2,5(4) seulement les bandes dues aux vibrations du noyau et du groupement CH_3 (fig. 12, tableau XI) ; lorsqu'on remplace le groupement ND par NH, il apparaît une bande à 1203 cm^{-1} et la bande à 1365 cm^{-1} monte à 1402 cm^{-1} (fig. 11). Nous attribuons la bande à 1203 cm^{-1} à la vibration δNH couplée avec la vibration de noyau R_3 (tableaux X, XIII). Notons que les déplacements des vibrations δNH du MIm et du MIm (D_2)-2,5(4) sont tout à fait parallèles à ceux des vibrations δNH de l'imidazole et l'imidazole (D_3)-2,4,5.

La vibration δND du MIm (D)-1 est observée à 910 cm^{-1} ; cette vibration interagit surtout avec la vibration R_6 dont la fréquence monte de 997 à

1020 cm^{-1} par échange isotopique sur le groupement NH (fig. 10, tableaux IX, XIII).

Sur le spectre Raman en solution aqueuse, la vibration δNH est attribuée au doublet intense et polarisé à 1170-1156 cm^{-1} (fig. 9), doublet vraisemblablement dû à la tautomérie car cette bande est simple sur le spectre de l'imidazole observé dans les mêmes conditions. Nous retrouvons le même phénomène de couplage qu'à l'état solide entre la vibration δNH et les vibrations de noyau : ces dernières observées à 1596-1582, 1496 et 1434 cm^{-1} pour le dérivé hydrogéné se déplacent en effet à 1575, 1480 et 1373 cm^{-1} par deutériation sur l'azote (fig. 9).

- Vibrations de déformation δCH :

Les deux vibrations de déformation dans le plan δCH sont attribuées aux bandes observées vers 1265 et 1088 cm^{-1} sur le spectre du MIm à l'état solide (fig. 9, tableau VIII) ; en effet, leurs fréquences baissent par deutériation de ces groupements (fig. 11). A l'état liquide et en solution dans le tétrachlorure de carbone chacune de ces deux bandes éclate en deux composantes que nous attribuons aux deux formes tautomères (6). L'écart entre les deux composantes est faible pour la vibration de plus haute fréquence (8 cm^{-1}) mais atteint 18 cm^{-1} pour la seconde (fig. 9, tableau VIII). Nous retrouvons un dédoublement analogue de la bande à 1100 cm^{-1} sur les spectres infrarouges et Raman de la solution aqueuse (fig. 9, tableau VIII).

Les bandes δCD sont identifiées sur le spectre infrarouge du MIm (D_2)-2,5(4) à l'état liquide vers 886 cm^{-1} et 816-780 cm^{-1}, mais il n'est pas possible de préciser si ce dernier doublet est dû à la tautomérie ou a un reste de produit hydrogéné (fig. 11, tableaux X, XIII). En diffusion Raman, en solution aqueuse, la vibration δCD de plus haute fréquence apparait faiblement à 892 cm^{-1} tandis que la deuxième, intense, est déplacée vers 830 cm^{-1} (fig. 11, tableau X).

- Vibrations du squelette :

Les neuf vibrations planes du squelette peuvent être divisées en sept vibrations du noyau et deux vibrations du groupement CH_3-C. Cinq d'entre elles R_1-R_5 sont attendues entre 1700 et 1000 cm^{-1}. Les bandes vues à 1580, 1476, 1444, 1303 et 1234 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du MIm à l'état solide sont attribuées principalement aux vibrations planes du squelette (fig. 9, tableau VIII). Sur les spectres du MIm à l'état liquide (fig. 9, tableau VIII) et en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans l'eau, on observe un

dédoublement de certaines de ces bandes comme on l'a déjà vu pour d'autres vibrations, dédoublement dû à la présence de deux formes tautomères méthyl 4 et méthyl 5 imidazole (6). Nous précisons que la bande d'absorption à 1444 cm^{-1} du solide est due à la superposition des vibrations $\delta_a CH_3$ et R_3 ; il lui correspond sur le spectre Raman de la solution aqueuse deux raies, l'une polarisée à 1434 cm^{-1} attribuée à R_3, l'autre moins polarisée à 1456 cm^{-1} attribuée à δCH_3. Le remplacement du groupement méthyle par le brome provoque un déplacement des vibrations de noyau vers les basses fréquences (fig. 13, tableau XII).

La bande du MIm à 1234 cm^{-1} est due à la vibration notée R_5 (tableau VIII). Dans l'imidazole, cette vibration se trouve à 1140 cm^{-1} ; l'élévation de fréquence observée quand on passe au MIm est expliquée par une interaction de cette vibration avec la vibration de valence $\nu C-CH_3$, attendue entre 1100 et 800 cm^{-1}. La deuxième bande correspondant à ce couplage est observée intense et polarisée sur le spectre Raman de la solution aqueuse à 669 cm^{-1} (fig. 9, tableaux VIII, XIII). Ce couplage est semblable à ceux déjà observés pour des dérivés substitués du benzène (38) et pour le méthyl 1 imidazole (79).

Toutes les vibrations A' du noyau notées R_1-R_5 sont plus ou moins couplées avec les autres vibrations planes comme le prouvent les déplacements des bandes correspondantes pour les quatre espèces isotopiques du MIm. Nous avons déjà noté précédemment l'interaction forte entre les vibrations R_3 et δNH. D'autre part, la comparaison des spectres des quatre dérivés étudiés indique une interaction des vibrations δCH avec des vibrations de noyau R_1 à R_4 dont les fréquences diminuent par deutériation des groupements CH.(tableau XIII). Les bandes observées à la fois en absorption et diffusion à 1555, 1415, 1290 cm^{-1} sur les spectres du MIm (D_2)-2,5(4) et 1552, 1355, et 1290 cm^{-1} sur les spectres du MIm (D_3)-1,2,5(4) sont attribuées respectivement à R_1, R_3 et R_4 (fig. 11, 12, tableaux X, XI). Nous attribuons la vibration R_2 à l'absorption intense vers 1430 cm^{-1} relevée à la fois sur les spectres infrarouges de ces deux composés deutériés bien qu'on n'observe pas de raie de diffusion correspondante sur le spectre du MIm (D_2)2,5(4).

- Vibrations de déformation et de balancement du groupement méthyle :

Les trois vibrations de déformation (2 A' + 1 A") et les deux vibrations de balancement (1 A' + 1 A") du groupement méthyle sont attendues entre 1500 et 900 cm^{-1}.

Par analogie avec les attributions déjà proposées pour les spectres de molécules aromatiques hétérocycliques méthylées (33) nous attribuons le doublet observé à 1384-1387 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du MIm à l'état liquide

à la vibration de déformation $\delta_s CH_3$ (fig. 9, tableau VIII). L'identification des bandes δ_a et δ'_s CH_3 est plus difficile. A l'état solide, nous observons une absorption à 1444 cm^{-1}, à laquelle correspondent sur le spectre Raman de la solution aqueuse deux raies à 1456 et 1434 cm^{-1} (fig. 9, tableau VIII), attribuées, la première à la superposition des vibrations δ_a et δ'_s CH_3 et la deuxième à la vibration de noyau R_3. Le dédoublement de la raie Raman du MIm (D)-1 à 1454 cm^{-1} peut provenir de la séparation des vibrations δ_a et $\delta'_s CH_3$, sans qu'il soit possible de préciser davantage l'interprétation (fig. 10, tableau IX).

Les vibrations de balancement du groupement CH_3 sont généralement observées entre 1200 et 900 cm^{-1}. La présence dans cette région des bandes δCH et γCH imidazoliques et des vibrations de noyau rend l'identification des ρCH_3 difficile. Par comparaison des spectres infrarouges et Raman du MIm et du composé deutérié sur l'azote, nous situons ces vibrations vers 1043 et 980 cm^{-1} (fig. 9, 10, tableaux VIII, IX).

Sur les spectres des composés deutériés sur les atomes de carbone du cycle, des couplages peuvent intervenir et déplacer ces vibrations (tableaux X et XI).

IV - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1000-200 cm^{-1} -

On attend six vibrations de type A" (γNH, 2 γCH, R_8, R_9, $\gamma C-C$) et quelques vibrations de squelette A' (R_6, R_7, $\nu C-C$, $\delta C-C$) dans la région 1000-200 cm^{-1}, la vibration de torsion du groupement méthyle ayant certainement une fréquence inférieure à 200 cm^{-1}.

- Vibration de déformation γNH :

La vibration γNH de l'imidazole est l'une des vibrations les plus sensibles à la force de l'association. Dans la molécule de MIm libre à l'état gazeux, elle est située à 510 cm^{-1}. Sur le spectre du bromo 4(5) imidazole à l'état solide la bande large à 900 cm^{-1} qui se déplace après deutériation à 642 cm^{-1} lui correspond. Les bandes γNH du MIm et du dérivé C deutérié sont masquées sur les spectres des solides par la vibration de noyau R_7 vers 930 cm^{-1} (fig. 9, tableau VIII). Cette interprétation est confirmée à la fois par la deutériation sur l'azote et par l'effet de température : comme dans l'imidazole à la température de l'azote liquide, la fréquence monte à 968 cm^{-1} (tableau VIII). La vibration analogue γND vers 670 cm^{-1} se déplace également par l'effet de froid à 694 cm^{-1}. A l'état liquide, la liaison hydrogène est moins forte qu'à l'état solide : parallèlement à l'élévation de fréquence de la vibration de valence νNH associée par passage du solide au liquide, nous

observons un abaissement de la vibration γNH. L'absorption due à la vibration γNH devient très large, son maximum se situe vers 890 cm^{-1} (fig. 9).

- Vibrations de déformation γCH et du squelette R_8, R_9 :

Les bandes fortes vers 820 et 760 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du cristal de MIm et les bandes faibles analogues dans le spectre Raman en solution aqueuse sont dues aux vibrations γCH.(fig. 9, tableau VIII). Elles se retrouvent aux mêmes fréquences sur le spectre du dérivé bromé. Par contre, elles ne sont plus visibles après deutériation des groupements CH. Les absorptions dues aux vibrations γCD sont identifiées sur les spectres infrarouges du MIm (D_2)-2,5(4) et de son homologue N deutérié vers 720 et 680 cm^{-1} (fig. 11, 12, tableaux X, XI). Ces vibrations interagissent fortement avec les vibrations de déformation du noyau hors du plan qui se déplacent de 660 et 620 cm^{-1} vers 570 et 520 cm^{-1} par remplacement des groupements CH par CD (fig. 9, 11, tableau XIII).

Notons une différence d'intensité relative des bandes du MIm à 760 et 820 cm^{-1} entre l'état liquide et solide (fig. 9). La comparaison de nombreux spectres de dérivés de l'imidazole suggère de situer la vibration γCH en 2 vers 820 cm^{-1}. On peut interpréter cette variation d'intensité par le fait qu'à l'état liquide, il existe les deux tautomères alors qu'en solide une seule forme persiste sans que l'on puisse toutefois préciser laquelle.

- Vibrations planes du squelette :

Les cinq absorptions vers 997, 929, 670, 351 et 278 cm^{-1} restent à attribuer (fig. 9). Celles de plus hautes fréquences, auxquelles correspondent des raies Raman intenses et polarisées sont dues respectivement aux vibrations R_6, R_7 et νC-C en interaction avec la vibration R_5 (fig. 9, tableau VIII). Par deuteriation sur l'azote, l'absorption relative à la vibration R_6 monte à 1020 cm^{-1} (fig. 10, tableau IX). Les bandes à 351 et 278 cm^{-1} peuvent être expliquées par les vibrations δC-C et γC-C mais la polarisation des bandes Raman ne nous permet pas de préciser davantage l'interprétation. Nous avons supposé que la plus élevée était due à δC-C.

L'attribution du MIm que nous proposons a été contrôlée par la règle du produit de Teller Redlich et la règle de la somme (cf. appendice I).

V - COMPARAISON DES SPECTRES DE VIBRATION DE L'IMIDAZOLE ET DU METHYL 4(5) IMIDAZOLE -

Les fréquences des vibrations analogues de l'imidazole et du MIm sont en général comparables (tableau XIII) ; en particulier les vibrations νNH et γNH,

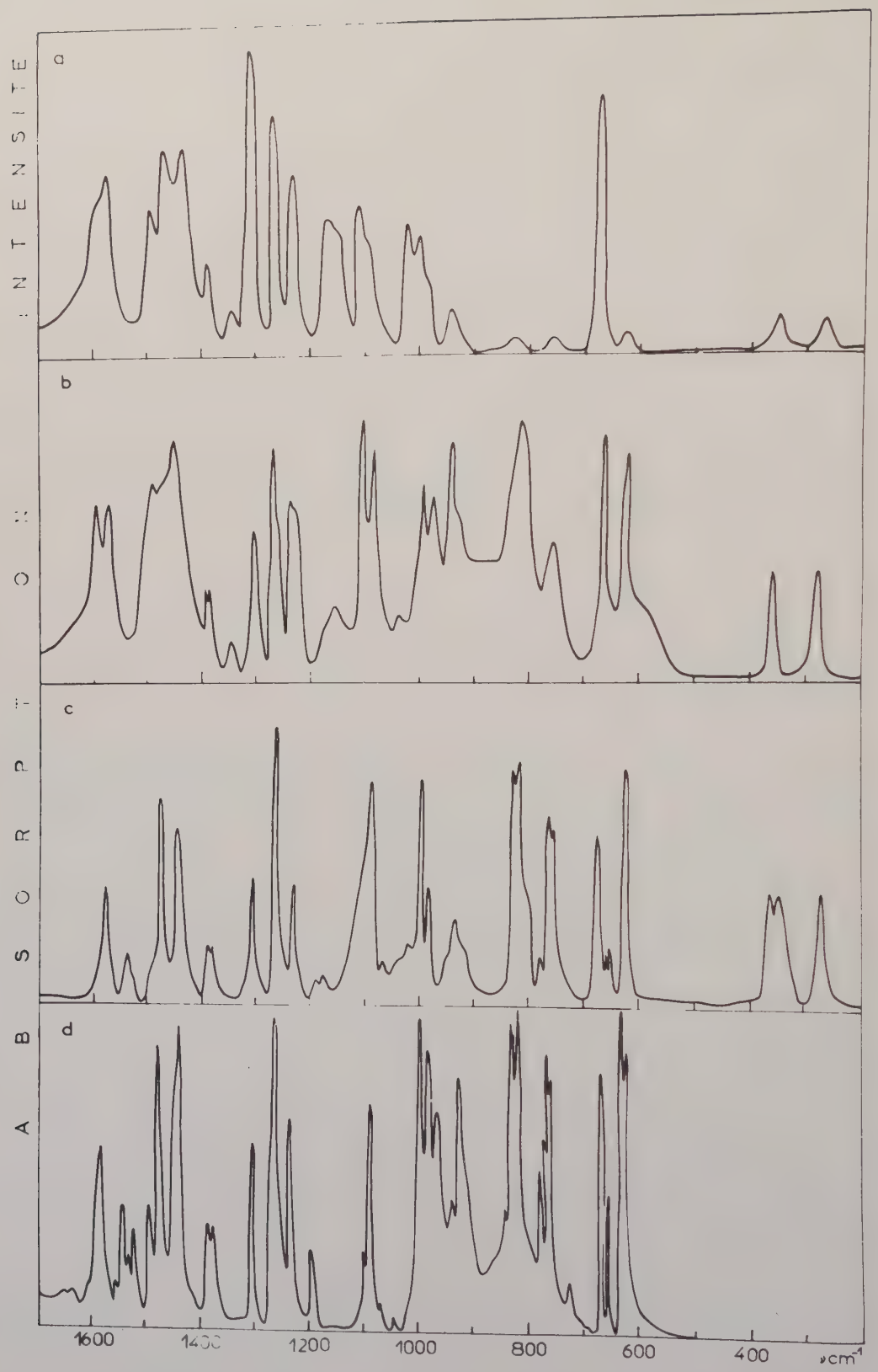


fig. 9 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c,d) du méthyl 4(5) imidazole : a) solution aqueuse, b) liquide 45°C, c) solide, d) solide à -180°C.

Tableau VIII - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) du MIm

Raman	Infrarouge				Attribution
Solution H_2O	Solution H_2O	Liquide 45°C	Solide 25°C	Solide -180°C	
		1630 ep		1635 f	
1596 ep P	1593 F	1593 F			A' R_1
1582 (6) P	1573 F	1571 F	1580 F	1586 F	
				1557 ep	
				1544 m	
	1520 ep		1535 m	1535 ep	
			1515 f	1522 m	
			1490 tf	1494 m	
1496 (4) P	1490 ep	1487 F	1476 TF	1480 TF	A' R_2
		1476 ep			
1456 (7)	1450 F	1448 TF	1444 TF	1444 TF	δCH_3
1434 (7) P	1425 ep				R_3
1395 (3)	1390 f	1387 m			A' δCH_3
		1384 m	1382 m	1382 m	
1347 (3) P	1345 f	1345 m			
1310 (10) P	1305 F	1303 F	1303 F	1304 F	A' R_4
				1302 F	
1268 (8) P	1267 F	1266 TF	1265 TF	1265 TF	A' δCH
		1258 ep			
				1245 ep	
1236 (6) P	1230 m	1232 F	1234 F	1237 F	A' R_5 + $\nu C - C$
		1228 ep			
			1192 f	1196 m	
			1184 f	1193 m	A' δNH
1170 (4) P		1176 ep			
1156 (4) P	1145 m	1160 m			
1109 (5) P	1106 F	1105 TF	1105 tf	1105 tf	A' δCH
1093 ep P	1088 F	1087 TF	1088 TF	1088 TF	
			1068 tf	1070 tf	
	1030 ep	1040 f	1043 f	1045 tf	ρCH_3
1018 (6) P	1015 ep	1005 ep	1020 f	1024 tf	
1000 (3) P	998 F	994 F	997 TF	999 TF	A' R_6
984 ep	975 F	975 F	979 F	983 TF	ρCH_3
				968 F	A" γNH
944 (1)	940 F	942 TF	943 ep	938 m	
		930 ep	929 m	927 TF	A' R_7
			920 ep	912 ep	
				831 TF	
			827 TF	828 TF	A" γCH
835 (0,5)	823 F	817 TF	820 TF	823 TF	
				778 m	
			772 ep	768 ep	
				764 TF	A" γCH
765 (0,5)	760 F	754 F	760 F	760 TF	
			757 ep	757 ep	
669 (10) P	665 F	663 TF	670 F	671 TF	A' $\nu CC + R_5$
			662 f	661 tf	
			657 f	656 F	A" R_8
				629 TF	
630 (0,5)	625 F	624 TF	626 TF	626 F	A" R_9
		351 m	355 F		$\delta C-C$
345 (0,5)			346 F		
270 (0,5)		278 m	285 F		$\gamma C-C$

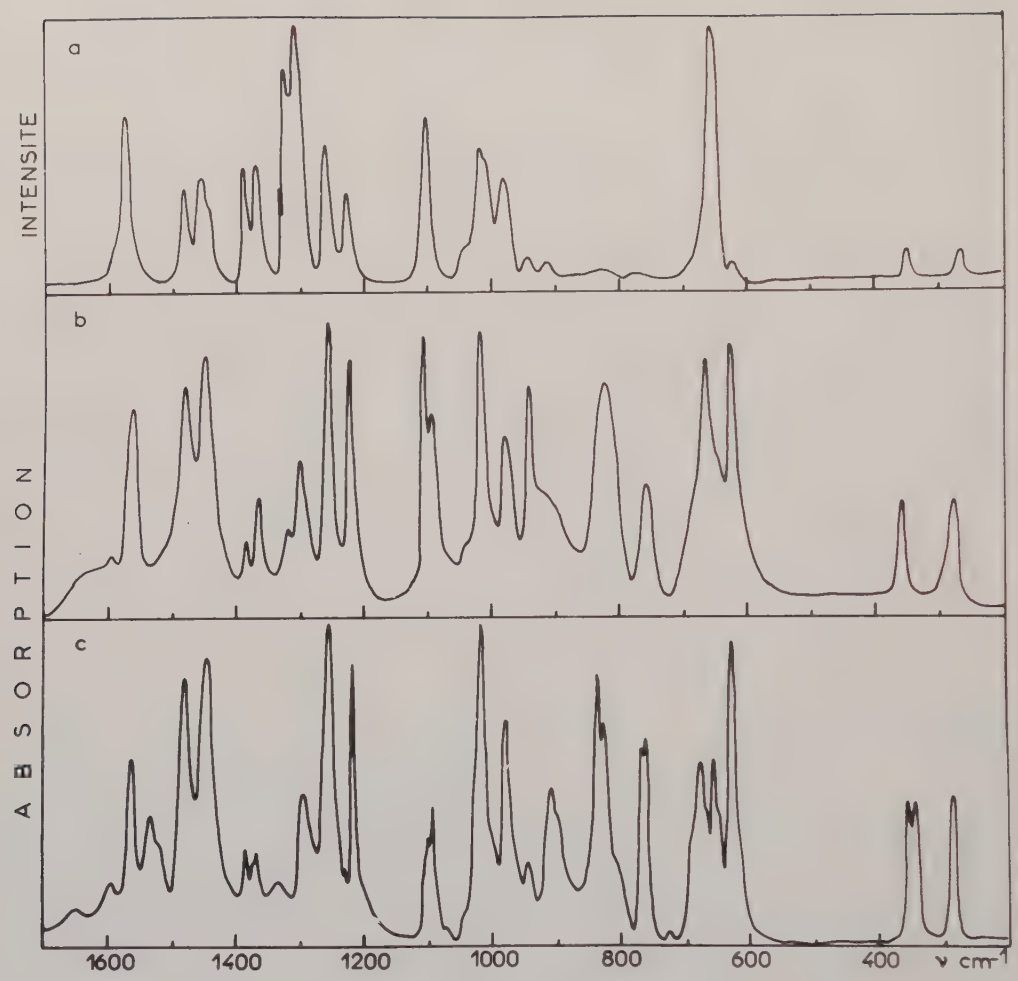


fig. 10 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c) du méthyl 4(5) imidazole (D)-1 :
a) solution aqueuse, b) liquide 45°C, c) solide.

Tableau IX - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) du MUm (D)-1

Raman	Infrarouge				
Solution D_2O	Solution D_2O	Liquide 45°C	Solide 25°C	Solide -180°C	Attribution
	1603 ep		1590 f	1600 f	
1575 (6) P	1568 F	1563 F	1562 F	1564 TF	A' R_1
			1530 f	1542 m	
1505 tf			1520 f	1529 m	
1480 (3) P	1482 TF	1480 F	1478 F	1479 F	A' R_2
1454 (3)	1450 TF	1448 TF	1445 TF	1444 TF	δCH_3
1442 ep	1440 ep			1436 ep	δCH_3
1392 (4) P	1392 f	1387 m	1383 m	1380 m	A' δCH_3
1373 (4) P	1365 m	1364 m	1368 m	1375 m	A' R_3
				1371 ep	
1325 (8) P	1325 ep	1316 ep	1335 f		
1309 (10) P	1303 F	1302 F	1294 m	1298 F	A' R_4
	1295 F	1294 ep		1294 F	
1258 (5) P	1258 m	1256 TF	1252 TF	1258 TF	A' δCH
				1252 TF	
1226 (3)		1220 TF	1220 TF	1223 TF	A' $R_5 + \nu C-C$
				1220 TF	
	1130 ep				
1100 (6) P	1104 TF	1105 TF	1105 ep	1106 ep	
	1095 F	1094 F	1099 ep	1100 F	A' δCH
			1093 TF	1094 F	
1042 ep P	1040 m	1040 ep	1040 ep	1043 ep	A' $\rho_{\parallel} CH_3$
1020 (5) P	1025 ep	1016 TF	1020 TF	1025 TF	A' R_6
1010 ep P	1015 F				
981 (3)	978 m	975 m	978 m	980 TF	A" $\rho_{\perp} CH_3$
				975 TF	
943 (1)	942 F	942 F	942 tf	946 f	A' R_7
		926 ep			
915 (1)			910 m	918 F	
				906 F	δND
895 ep				890 ep	
				850 F	
			832 TF	835	
830 (0,5)	830 TF	818 TF	825 TF	828 TF	A" γCH
				824	
			772 ep	773	
770 (0,5)	765 F	756 F	764 TF	766 TF	A" γCH
			760 TF	760	
				704	
				694 TF	A" γND
				685	
663 (10) P	667 ep	665 TF	664 F	662 TF	A' $\nu C-C + R_5$
				660 TF	
		646 ep	654 F	653 TF	R_8
				626 TF	
630 ep	633 ep	624 TF	624 F	624 TF	R_9
345 (0,5)		348 m	356 m		$\delta C-C$
			344 m		
270 (0,5)		276 m	285 m		$\delta C-C$

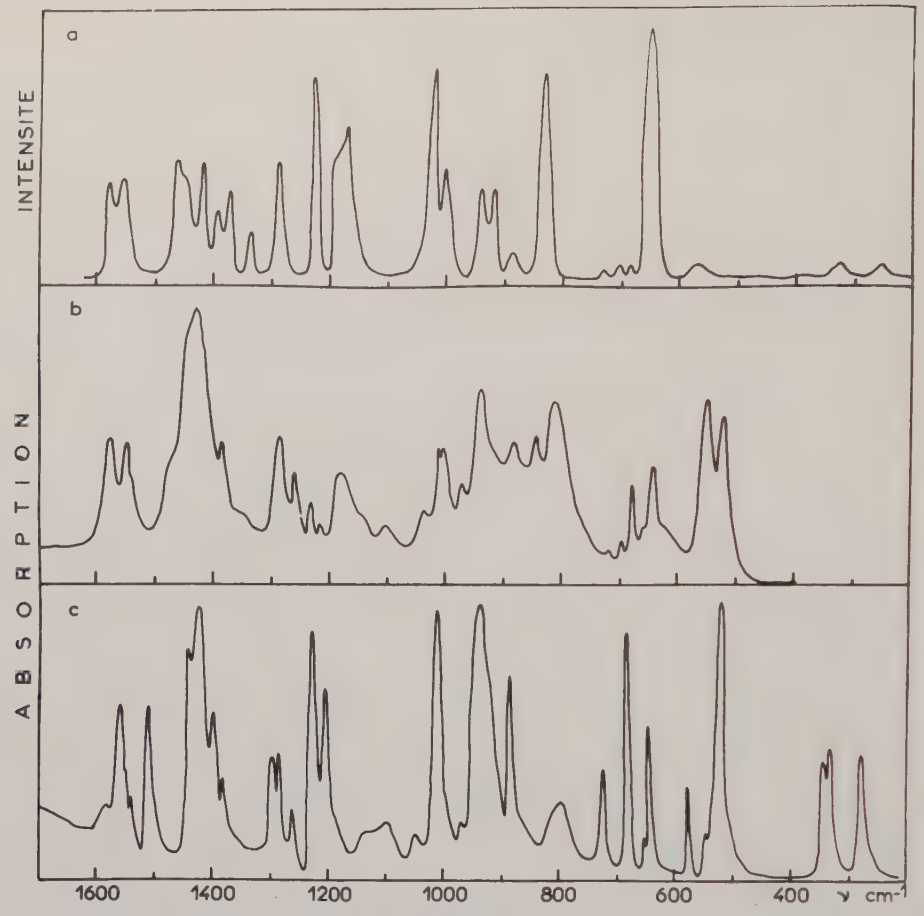


fig. 11 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c) du méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4) : a) solution aqueuse, b) liquide 45°C, c) solide.

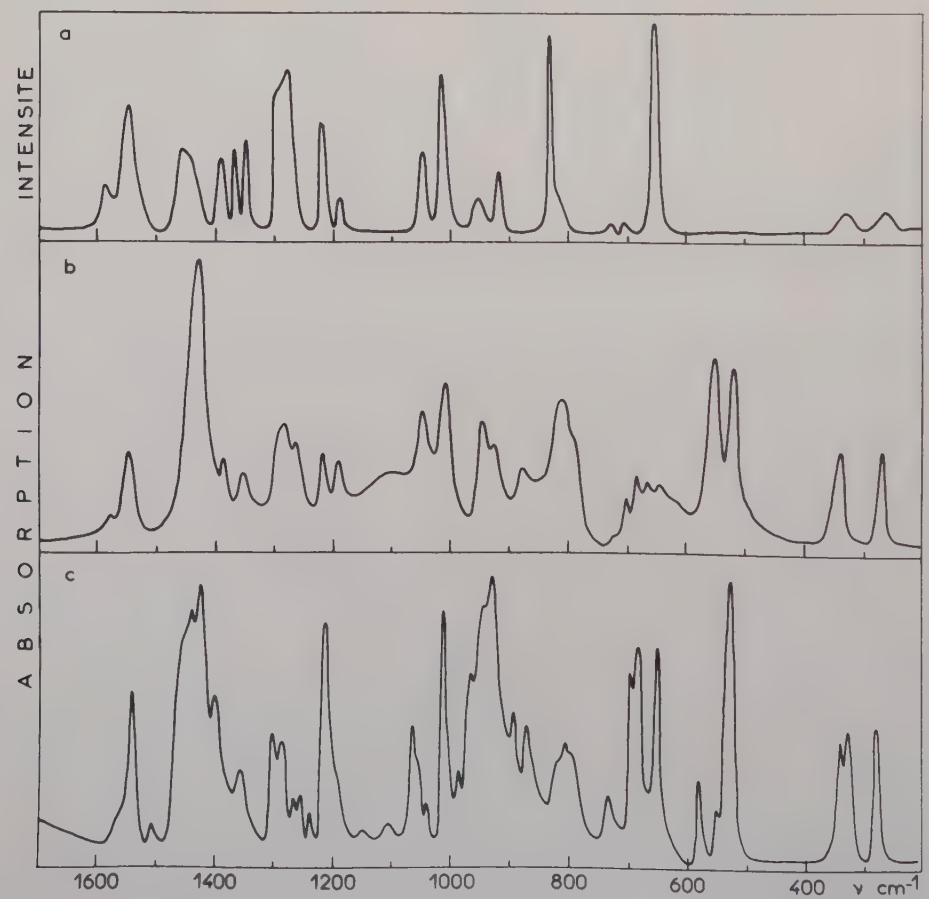


fig. 12 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c) du méthyl 4(5) imidazole (D_3)-1,2,5(4) : a) solution aqueuse, b) liquide 45°C, c) solide.

Tableau X - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) du MIm (D_2)-2,5(4)

Raman	Infrarouge			Attribution
Solution H_2O	Liquide 45°C	Solide 25°C	Solide -180°C	
1578 (3) P	1578 m	1572 ep	1580 ep	A' R_1
1555 (3) P	1550 m	1556 m	1560 m	
			1550 ep	
			1540 ep	
		1495 m	1512 m	
1458 (4)	1470 ep			δCH_3
1445 ep	1443 ep	1440 F	1440 F	
	1430 TF	1426 TF	1430 TF	R_2
			1425 TF	
1414 (4) P	1415 ep	1402 F	1402 F	A' R_3
1390 (2)	1386 m			
1373 (3)	1381 m	1384 m	1385 ep	δCH_3
	1360 ep			
1328 (2)	1327 tf			
1288 (4) P	1292 ep	1296 m	1297 F	A' R_4
	1285 m	1286 m	1288 F	
			1286 F	
	1263 m	1263 m	1263 m	
1235 (7) P	1232 m	1229 TF	1232 TF	A' R_5 + $\nu C-C$
			1229 TF	
	1217 f	1203 m	1217 m	
			1214 m	
1192 ep				
1175 (5) P	1184 m			A' δNH
	1145 ep	1145 f	1150 f	
			1058 f	
	1040 m	1044 ep	1045 tf	ρCH_3
1024 (7) P	1016 F			
1000 (4) P	1008 F	1010 F	1010 F	A' R_6
			1012 TF	
	975 f		972 TF	A" γNH
			938 TF	
942 (3) P	943 TF	940 TF	928 TF	A' R_7
918 (3)				
892 (1)	886 m	888 TF	889 TF	A' δCD
	845 m			
830 (7) P				
	815 TF			A' δCD
	800 ep	790 f	794 m	
			787 m	
			725 m	
725 (0,5)	723 f	722 m	722 m	A" γCD
700 (0,5)	694 m			
686 (0,5)	682 F	684 TF	685 TF	A" γCD
			682 TF	
652 (10) P	645 TF	647 m	647 TF	A' $\nu C-C$ + R_5
			580 m	
570 (0,5)		571 m	576 m	A" R_8
			552 tf	
	548 TF	543 tf	547 tf	
		528 ep	533	
	520 TF	522 TF	529 TF	A" R_9
		518 ep	525	
			520	
335 (0,5)	341 m	347 F		$\delta C-C$
		338 F		
260 (0,5)	274 m	282 m		$\gamma C-C$

Tableau XI - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) du MIm (D_3)-1,2,5(4)

Raman	Infrarouge			
Solution D_2O	Solution D_2O	Liquide 45°C	Solide 25°C	Attribution
1583 (2) P		1575 ep		
1552 (5) P	1552 F		1560 ep	A' R_1
	1546 F	1544 m	1540 F	
			1495 ep	δCH_3
1457 (3)			1458 ep	
	1447 ep	1440 ep	1440 TF	
1439 ep	1435 TF	1430 TF	1427 TF	R_2
1389 (2)	1390 ep			δCH_3
1372 (3)	1385	1384	1385 m	
1355 (3) P	1350 m	1352 m	1355 m	A' R_3
1295 (6) P	1290 ep	1293 m	1296 F	A' R_4
1280 (6) P	1282 m	1282 m	1280 F	
		1262 m	1254 m	
			1231 f	
1225 (4) P		1216 m	1214 TF	A' R_5 + νC-C
1193 (1)		1190 m		
			1145 f	
			1063 F	
1047 (6) P	1044 m	1046 F	1053 f	A' ρ CH_3
			1030 f	
1013 (6) P	1011 m	1008 F	1008 TF	A' R_6
	1003 m			
			950 ep	
950	945 TF	945 F	935 ep	A' R_7
918 (2)	925 tf	925 F	927 TF	δND
	876 m	876 m	888 m	δCD
			862 m	
828 (9) P		812 ep	820 ep	
812 ep	810 F	806 TF	802 m	A' δCD
	790 F	788 ep	785 ep	
725 (0,5)		720 ep	720 m	γCD
700 (0,5)	700 f	698 m		
	684 f	680	684 ep	A" γCD
		662 m	673 F	A" γND
650 (10) P		644 m	646 F	A' νC-C + R_5
		572 ep	574 m	
		550 TF	550 tf	A' R_8
		520 TF	524 TF	A" R_9
			518 ep	
			345 m	
335 (0,5)		340 m	336 m	δC-C
265 (0,5)		274 m	281 m	γC-C

les plus sensibles à la liaison hydrogène NH...N, ont un comportement identique.

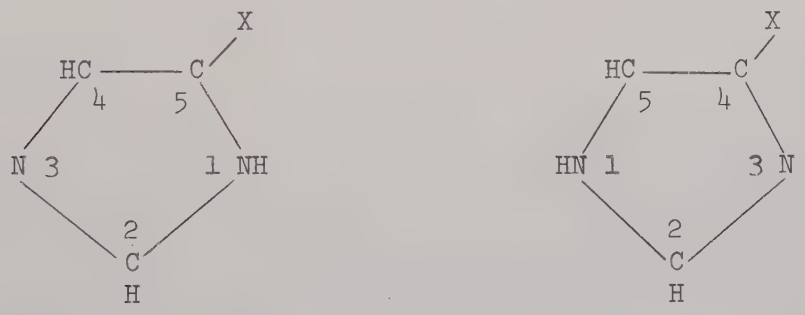
On note cependant, dans le MIm, un déplacement de la vibration de noyau R_1 vers les hautes fréquences.

Nous devons souligner que l'interprétation des spectres de vibration du MIm est compliquée : on retrouve en effet les couplages déjà observés pour l'imidazole mettant en jeu les vibrations R_1 et R_3 et la vibration δNH d'une part, et une interaction entre les vibrations R_5 et $\nu C\text{-}CH_3$ analogue à celle observée dans le méthyl 1 imidazole (79).

L'attribution des fréquences fondamentales aux vibrations des groupements CH_3, CH, NH, du noyau semble valable surtout pour les vibrations νCH_3, νCH, νNH, δCH_3 et γNH ; par contre pour les autres fréquences, des couplages vibrationnels importants font que l'approximation des vibrations de groupe est moins justifiée.

VI -TAUTOMERIE DES DERIVES DE L'IMIDAZOLE SUBSTITUE EN 4 OU 5 -

On sait que les dérivés de l'imidazole substitué sur l'un des carbones en position 4 ou 5 peuvent exister sous deux formes tautomères en équilibre, l'atome d'hydrogène pouvant se trouver sur l'un ou l'autre des deux atomes d'azote du cycle (49).



Ce tautomérisme prototropique a été peu étudié par des méthodes physicochimiques. RIDD et SMITH (85) l'ont examiné dans le cas du bromo 4(5) imidazole par la méthode des basicités : ils ont montré que la forme 4 bromo prédomine sur la forme 5 bromo d'un facteur 34. De façon plus générale, ces auteurs indiquent qu'un substituant accepteur d'électrons stabilise la forme 4 tandis qu'un substituant donneur stabilise la forme 5 (85). LAVIRON (60) par polarographie et spectroscopie ultraviolette en milieu alcoolique, retrouve pour le dérivé bromé une nette prédominance du tautomère 4.

L'interconversion des deux tautomères est certainement rapide ; en effet, par résonance magnétique nucléaire, on ne distingue qu'une seule forme,

par contre le phénomène de prototropie est visible sur les spectres infrarouges et Raman.

Sur le spectre infrarouge du MIm en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone et dans le fréon 112, la bande νNH est double (fig. 14) ; ces deux absorptions, de fréquence très proche, sont d'intensité voisine. Elles se retrouvent à la même position sur le spectre du MIm (D_2)-2,5(4) (fig. 14), ce qui rend l'hypothèse d'une combinaison très improbable car les niveaux de vibration de ces molécules sont, comme nous venons de le voir, différents dans la région des vibrations fondamentales entre 3000 et 500 cm^{-1}. Nous les attribuons aux vibrations νNH des deux formes tautomères, méthyl 4 imidazole et méthyl 5 imidazole. Signalons qu'une bande chaude apparait vers 50°C ; sur le spectre de la solution à la température ordinaire, elle est certainement masquée par la double bande large νNH.

L'examen du spectre complet du MIm à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone, dans l'eau ou à l'état liquide pur confirme l'existence des deux formes tautomères. Le nombre des bandes observées sur l'ensemble des spectres infrarouges des MIm à l'état solide dans le nujol est inférieur à celui des bandes observées sur les spectres à l'état liquide ou en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans l'eau ; par cristallisation, on s'attendrait cependant au phénomène inverse en raison du couplage vibratoire entre différentes molécules de la maille. Certaines absorptions attribuables aux vibrations du cycle imidazolique se dédoublent nettement sur les spectres infrarouges et Raman du liquide ou de la solution : par exemple, l'absorption à 1580 cm^{-1} sur le spectre du solide, relative à la vibration de noyau R_1 éclate en deux composantes à 1590 et 1570 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du liquide ainsi que sur le spectre Raman de la solution aqueuse. Il en est de même pour la vibration de déformation δCH située vers 1100 cm^{-1}. Pour les autres vibrations, l'éclatement est moins important. Signalons qu'un phénomène analogue est relevé dans le cas de l'histamine entre les spectres de l'état liquide et solide.

Nous pensons que la multiplicité des bandes observées sur le spectre du MIm à l'état liquide et dissous ne provient pas, pour plusieurs raisons que nous allons discuter, de la présence de plusieurs formes d'association.

Les structures de l'imidazole et du MIm à l'état liquide ne sont pas connues ; cependant comme nous le préciserons dans le chapitre suivant, deux formes d'interaction l'une par liaison hydrogène NH...N, l'autre par liaison NH... électrons π, sont présentes à l'état liquide. L'étude des spectres infrarouges entre 3500 et 2000 cm^{-1} de ces deux composés montre que leurs

structures à l'état liquide sont très semblables ; or aucun dédoublement de bandes de l'imidazole n'est constaté dans ces conditions. D'autre part, en solution aqueuse les molécules d'imidazole et de MIm ne sont plus autoassociées mais sont associées au solvant ; bien que la forme d'association soit différente de celle du liquide, les mêmes dédoublements sont relevés sur le spectre infrarouge du MIm liquide et sur le spectre Raman du MIm dans l'eau.

Par protonation de l'azote pyridinique, les deux azotes deviennent équivalents et les deux formes ne sont plus discernables. Les spectres infrarouges et Raman du chlorhydrate de méthyl 4 imidazole en solution aqueuse ne présentent pas de dédoublement de bandes par rapport au solide.

Ces quelques résultats expérimentaux suggèrent l'existence dans le MIm des deux formes tautomères en équilibre à l'état liquide et d'une seule à l'état solide. Ne connaissant pas les coefficients d'extinction molaire des bandes νNH des deux formes, nous ne pouvons pas préciser exactement le pourcentage de chacune d'entre elles, mais il est vraisemblable qu'elles sont en quantité assez voisine l'une de l'autre. La constante d'équilibre prototropique doit être relativement faible car nous n'avons pas observé de variation notable d'intensité des deux composantes de la vibration νNH du MIm par effet de température entre + 10° et + 70°C.

Nous avons aussi examiné la tautomérie des bromo 4(5) et phényl 4(5) imidazoles. Par changement d'état physique, les bandes d'absorption de ces composés sont légèrement déplacées, mais aucune autre modification des spectres n'est observée.

D'autre part, nous avons déjà vu que, en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone, les spectres infrarouges de ces molécules entre 3500 et 3400 cm^{-1} présentent la même allure que celui de l'imidazole. Sur tous ces spectres, la bande libre νNH est accompagnée vers les basses fréquences d'un épaulement ν_x de faible intensité attribué à une transition chaude (fig. 5, tableau I). Ces résultats, en accord avec les travaux antérieurs, indiquent une nette prédominance de l'une des formes. Ne connaissant pas les perturbations apportées à la fréquence νNH* quand on introduit un brome ou un groupement phényl en α ou en β du NH, il ne nous est pas possible de préciser la forme du tautomère.

---

* Notons que, dans le cas du pyrrole, la vibration νNH se déplace de 12 et 7 cm^{-1} pour les dérivés α et β phénylés (44).

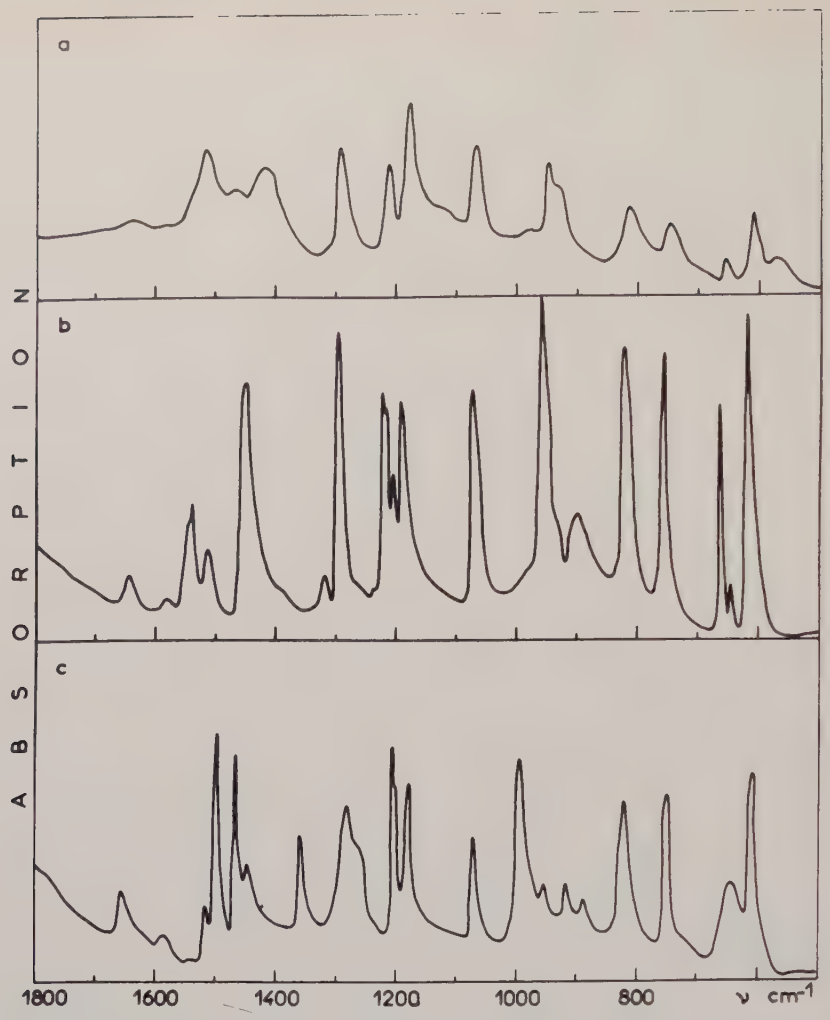


fig. 13 - Spectres infrarouges du bromo 4(5) imidazole a) liquide à 130°C, b) solide et du bromo 4(5) imidazole (D)-1, c) solide.

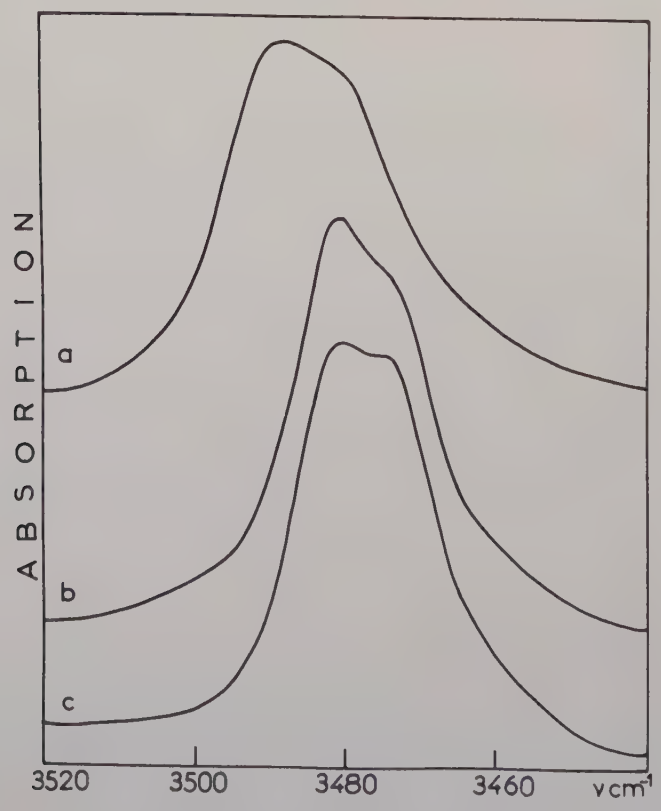


fig. 14 - Spectres IR du MIm en solution : a) dans le Fréon 112, b) dans CCl_4, et du MIm (D_2)-2,5(4), c) dans CCl_4.

Tableau XII - Spectres infrarouges (1700-400 cm^{-1}) du bromo 4(5) imidazole et du bromo 4(5) imidazole (D)-1.

Bromo 4(5) Imidazole			Bromo 4(5) Im (D)-1	
Liquide	Solide	Attribution	Solide	
1650 m				
	1540 ep			
1530 F	1534 m	R_1	1514 ep	
	1506 m	R_2	1497 TF	R_1
1475 m	1430 ep		1463 TF	R_2
1440 TF	1420 TF	R_3	1433 m	
1315 ep	1319 tf		1359 F	R_3
1296 TF	1298 TF	R_4	1293 F	R_4
			1262 ep	
1215 F	1220 TF	R_5		
	1216 TF		1210 TF	R_5
	1202 m	δNH		
1180 TF	1189 TF	δCH	1183 TF	δCH
1130 ep				
1068 TF	1070 TF	δCH	1077 F	δCH
985 f	984 f		998 TF	R_6
947 F	960 TF	R_6		
937 F	940 ep	R_7	920 m	R_7
	900 m	γNH	894 m	δND
820 F	822 TF	γCH	829 TF	γCH
754 F	755 TF	γCH	756 TF	γCH
660 F	661 TF	R_8		
			642 F	γND
617 F	619 TF	R_9	617 F	R_9
575 ep		γNH		

Tableau XIII - Fréquences fondamentales du MIm, MIm (D)-1, MIm (D_2)-2,5(4) et MIm (D_3)-1,2,5(4) et de l'imidazole à l'état solide.

Vibrations			Imidazole	MIm	MIm (D)-1	MIm (D_2)	MIm (D_3)
A'	1	νNH(ND)	2800	2750	2120	2750	2100
	2	νCH(CD)	3145	3160*	3150*	2361*	2360*
	3	νCH(CD)	3125	3136*	3133*	2330*	2332*
	4	νCH_3		2938*	2935*	2937*	2938*
	5	νCH_3		3000*	3000*	3000*	3000*
	6	R_1	1541	1580	1562	1556	1540
	7	R_2	1485	1476	1478	1426	1427
	8	R_3	1448	1444	1368	1402	1355
	9	R_4	1324	1303	1294	1291	1288
	10	R_5	1142	1234	1220	1230	1214
	11	δNH(ND)	1242	1190	910	1203	927
	12	δCH(CD)	1262	1265	1252	888	888
	13	δCH(CD)	1099	1088	1093	790	802
	14	δCH_3		1456*	1454*	1458*	1457*
	15	δCH_3		1382	1383	1384	1385
	16	ρCH_3		1043	1040	1045	1063
	17	R_6	936	997	1020	1010	1008
	18	R_7	895	929	942	940	950
	19	νC-C		670	664	647	644
	20	δC-C		351	350	344	340
A"	1	νCH_3		2961*	2965*	2965*	2965*
	2	δCH_3		1444	1445	1440	1444
	3	ρCH_3		979	978	975	980
	4	γNH(ND)	930	940	670	940	673
	5	γCH(CD)	834	824	828	722	720
	6	γCH(CD)	746	760	764	683	684
	7	R_8	657	660	654	571	574
	8	R_9	620	626	624	522	524
	9	γC-C		285	285	282	281

*Valeurs Raman en solution aqueuse.

CHAPITRE III

VIBRATIONS DU GROUPEMENT NH ET LIAISON HYDROGENE NH...N

La spectroscopie infrarouge a toujours été considérée comme une technique de choix pour l'étude des interactions moléculaires, en particulier des systèmes contenant une liaison hydrogène AH...B. Par formation d'une telle liaison, le spectre infrarouge du composé AH est très perturbé, principalement dans les régions où se manifestent les vibrations de la liaison AH (80). On sait que la fréquence de la vibration de valence νAH diminue en même temps que son intensité augmente quand le groupement AH est engagé dans une liaison hydrogène. Le déplacement de cette vibration νAH a été bien interprété dans le cas d'une liaison hydrogène faible (88). Quand la liaison hydrogène se renforce, la bande infrarouge se présente sous forme d'un massif large et intense présentant de nombreux sous-maximums plus ou moins bien résolus (80, 88).

Nous avons analysé le système de liaison hydrogène NH...N des imidazoles autoassociés. Nous examinerons le comportement des vibrations fondamentales νNH, δNH et γNH en fonction de la force de l'interaction et nous donnerons une interprétation de la structure des massifs νNH.

I - VIBRATIONS DE VALENCE νNH ET DE DEFORMATION δNH ET γNH DE L'IMIDAZOLE ET DE SES DERIVES DANS DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES -

1°) Vibration de valence :

Les fréquences des vibrations de valence νNH de l'imidazole et du MIm ont été déterminées dans différents états physiques (état gazeux, solutions, état liquide et état solide). Le comportement des absorptions qui les caractérisent étant très semblable pour ces deux composés, notre discussion portera principalement sur l'imidazole.

La bande νNH de l'imidazole monomère, à l'état gazeux à 190°C, est facilement identifiée à 3518 cm^{-1} (fig. 1). En solution diluée dans les sol-

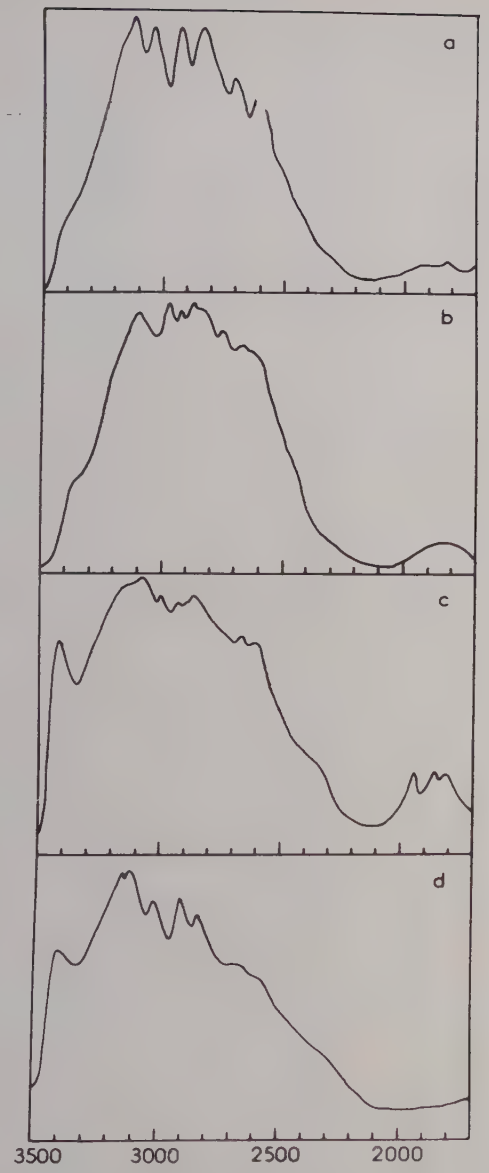


fig. 16 - Spectres IR a) de l'imidazole, b) du MIm, c) du phényl 4(5) imidazole et d) du Br 4(5) imidazole à l'état liquide.

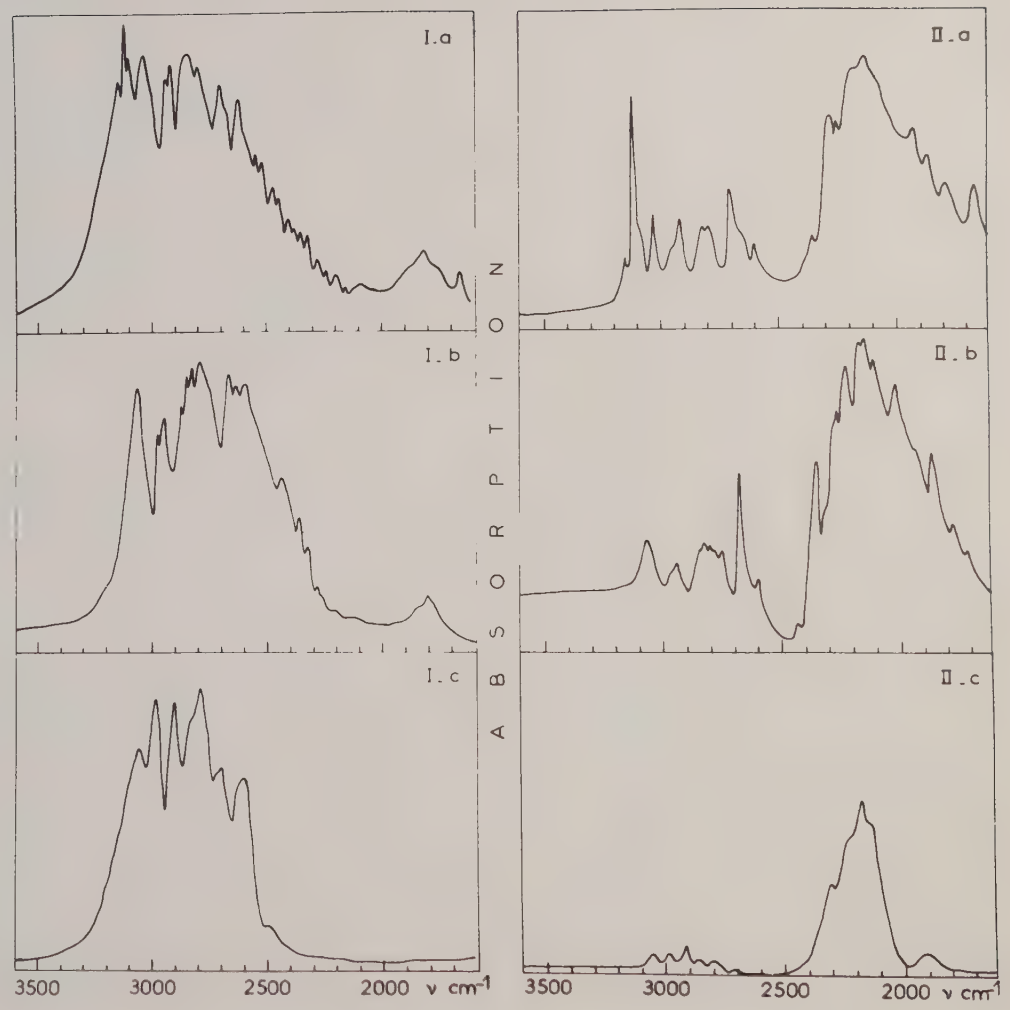


fig. 15 - Spectres infrarouges Ia) de l'imidazole, Ib) de l'imidazole (D_3)-2,4,5, Ic) du tribromo 2,4,5 imidazole et IIa, IIb, IIc de leurs homologues N deutériés à l'état solide.

vants inertes tels que le fréon 112 ou le tétrachlorure de carbone, la bande νNH "libre" est observée respectivement à 3490 et 3480 cm^{-1} (fig. 4). Dans les solvants polaires la fréquence νNH diminue progressivement quand le pouvoir accepteur de proton du solvant augmente. Le vibrateur NH de l'imidazole se comporte qualitativement comme celui du pyrrole (76).

Dans les solutions concentrées dans les solvants non polaires (1), à l'état liquide (100) et à l'état solide (69), les molécules sont autoassociées par liaisons hydrogène NH...N.

La bande νNH de l'imidazole solide se manifeste vers 2800 cm^{-1} (fig. 15). Le déplacement important de cette fréquence par rapport au gaz, $\Delta\nu = 700\ cm^{-1}$, indique une liaison hydrogène forte : elle est en effet caractérisée par la très courte distance N...N de 2,86 Å (69).

A L'état liquide pur à 90°C, le centre du massif νNH de l'imidazole se trouve vers 2900 cm^{-1} ; ce glissement vers les hautes fréquences traduit un affaiblissement de la liaison hydrogène NH...N par rapport au solide. En outre, on relève à la fois sur les spectres de l'imidazole (4, 77) et du MIm liquides un épaulement vers 3400 cm^{-1}, absent des spectres des solides et dont l'intensité croît quand la température augmente. Il en est de même sur les spectres des phényl 4(5) et bromo 4(5) imidazoles à l'état liquide à 130°C,(fig. 16, tableau VI). Nous attribuons cette bande aux groupements NH de bouts de chaîne en interaction avec le système d'électrons π du cycle imidazolique dans le cas de l'imidazole et des méthyl 4(5) et bromo 4(5) imidazoles ou avec celui du noyau benzénique dans le cas du phényl 4(5) imidazole. En effet, la fréquence de la vibration νNH de l'imidazole (76) et du phényl 4(5) imidazole en solution dans le benzène se situe vers 3425 cm^{-1}.

Enfin la fréquence moyenne νNH du MIm autoassocié en solution dans le tétrachlorure de carbone est de 2900 cm^{-1} environ. Cette position confirme la force de l'autoassociation (8,2 kcal. $mole^{-1}$) déterminée par GEISELER et coll. (39) par la mesure de l'enthalpie moyenne de formation du complexe autoassocié du MIm en solution.

2°) Vibrations de déformation δNH et γNH

L'influence de la liaison hydrogène AH...B sur les fréquences des vibrations de déformation du groupement AH est en général moins étudiée que pour la vibration νAH. Dans les cas examinés (80), les fréquences des vibrations de déformation montent sous l'action de l'association. La vibration de déformation δAH dans le plan R-A-H...B est habituellement peu perturbée par la liaison hydrogène car elle apparaît souvent fortement couplée avec les autres vibrations. La vibration γAH au contraire est très sensible à l'associa-

tion (80). L'élévation de sa fréquence peut être très importante, par exemple la fréquence γOH de l'acide acétique monte de 400 cm^{-1} quand on passe de l'état gazeux à l'état solide (46).

a) Vibration δNH

La fréquence δNH de l'imidazole et du MIm à l'état gazeux n'a pas été déterminée. Nous avons déjà montré que la vibration δNH de ces composés à l'état solide est fortement couplée avec certaines vibrations de noyau. Située à 1190 cm^{-1} sur le spectre du MIm solide, sa fréquence descend à 1160 cm^{-1} à l'état liquide (tableau II). Donc, comme on s'y attendait, la fréquence δNH paraît peu sensible à la variation de la force de la liaison hydrogène.

b) Vibration γNH

Dans l'imidazole et le MIm gazeux, la vibration γNH est observée vers 510 cm^{-1} (fig. 1) ; par deutériation, elle se déplace à 393 cm^{-1}. Sur les spectres de ces deux composés hydrogénés à l'état solide, elle est masquée par une vibration de noyau à 930 cm^{-1} (tableau XIII). Par substitution isotopique sur l'azote, elle descend vers 670 cm^{-1} avec un rapport isotopique voisin de $\sqrt{2}$ et sans variation des autres fréquences A". A l'état liquide, la bande due à la vibration γNH devient très large, son maximum est situé vers 880 cm^{-1} ; en outre, on a pu localiser la vibration γNH des vibrateurs de bouts de chaîne associés aux électrons π dans les spectres des bromo 4(5) et phényl 4(5) imidazoles vers 580 cm^{-1} alors que pour l'imidazole et le MIm on observe une absorption large vers 610 cm^{-1}.

Il apparaît donc que, contrairement à la vibration δNH, la vibration γNH des imidazoles est peu couplée et que sa position très sensible à l'association, permet de préciser la force de la liaison hydrogène déjà déterminée au moyen de la vibration νNH. Sa fréquence monte environ de 400 cm^{-1} par passage de l'état gazeux à l'état solide.

Les bandes νNH et γNH associées du MIm ont des caractéristiques très voisines de celles de l'imidazole observé dans les mêmes conditions. Ceci implique que ces molécules possèdent un système de liaisons hydrogène semblable.

II - INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DE LA BANDE νNH DE L'IMIDAZOLE AUTOASSOCIE -

Comme nous venons de le voir, la bande infrarouge νNH de l'imidazole et du MIm à l'état liquide et solide se présente sous forme d'un massif très intense, large et présentant de nombreux sous-maximums. Deux interprétations différentes de ce massif ont été proposées par OTTING (73) et ZIMMERMANN (102) pour en déduire le type de l'association des imidazoles.

OTTING suggère que l'imidazole à l'état solide est ionisé et que la stabilité du cristal est assurée par liaisons électrostatiques entre les anions imidazolates et des cations imidazoliums formés par transfert du proton. Il considère en effet que le spectre de l'imidazole solide est la superposition de ceux du chlorure d'imidazolium et de l'imidazolate d'argent. ZIMMERMANN (102) réfute la suggestion de OTTING car elle n'est pas compatible avec ses résultats expérimentaux ; en particulier les mesures de conductivité de l'imidazole à l'état liquide, le diagramme de rayons X du MIm fondu (100) l'enthalpie de formation du complexe autoassocié (39), montrent que la structure de l'imidazole n'est pas ionique. Signalons en outre que l'hypothèse de OTTING n'est pas compatible non plus avec la structure cristalline de l'imidazole (69).

ZIMMERMANN a interprété les bandes νNH de l'imidazole en faisant intervenir une liaison hydrogène NH...N d'un autre type. Deux phénomènes contribueraient à la multiplication des sous-maximums : d'une part, une délocalisation du proton par effet tunnel entre les deux puits de potentiel de la liaison hydrogène et d'autre part une interaction des vibrations de la liaison hydrogène avec la vibration νNH.

Nous discuterons maintenant les différentes hypothèses généralement envisagées pour expliquer l'existence des bandes multiples. Nos résultats expérimentaux sont ainsi que nous allons le montrer incompatibles avec les hypothèses de ZIMMERMANN. Nous proposerons une interprétation basée sur un phénomène de résonance entre la vibration νNH et les combinaisons des vibrations internes.

1°) Existence de liaisons hydrogène différentes :

La largeur et la structure d'un massif νAH peuvent être dues à la coexistence de plusieurs formes d'association c'est-à-dire de plusieurs vibrateurs AH engagés dans des liaisons hydrogène différentes. Rappelons que dans le cristal, les molécules d'imidazole sont associées par des liaisons hydrogène en chaînes infinies. Il y a une seule forme d'association et toutes les liaisons hydrogène sont équivalentes (69).

2°) Effet de cristal :

La maille élémentaire de l'imidazole contient quatre molécules, on attend donc, s'il y a couplage des quatre molécules dans la maille, quatre vibrations dont deux actives en absorption (chapitre I). Pour identifier les bandes correspondantes, nous avons utilisé la méthode du cristal mixte et avons examiné des cristaux d'imidazole (D)-1 et de MIm (D)-1 contenant environ 10 % de produit hydrogéné (fig. 15). Nous observons, en accord avec ZIMMERMANN,

que la structure du massif νNH reste la même que pour l'imidazole ou le MIm purs. C'est donc que le couplage intermoléculaire ne se manifeste pas pour les vibrations νNH. En outre, les massifs νNH de l'imidazole et du MIm à l'état liquide pur (fig. 16) ressemblent à ceux observés à l'état solide. Les bandes multiples sont plus larges, mais les structures des massifs restent essentiellement les mêmes. Aucun sous-maximum important ne peut être interprété par l'effet de cristal.

3°) Délocalisation du proton par effet tunnel entre les deux puits de potentiel de la liaison hydrogène NH...N :

SOMORJAI et HORNIG (89) ont montré à partir d'un modèle unidimensionnel de la liaison hydrogène AH...B que, dans le cas d'un double minimum de potentiel asymétrique, l'éclatement de la fréquence νAH dû à l'effet tunnel est très peu probable. PSHENICHNOV et SOKOLOV (81) indiquent que, s'il existe pour νAH, cet éclatement devrait complètement disparaitre pour νAD. Dans le cas d'un double minimum symétrique et d'une barrière de potentiel faible, un dédoublement des fréquences fondamentales νAH devrait être observé et l'intensité des bandes dues aux transitions $1 \rightarrow 2$ diminuer considérablement avec la température ; de plus l'effet isotopique devrait conduire à des valeurs des rapports νAH/νAD assez différentes de $\sqrt{2}$. (89). Nous avons examiné le spectre de l'imidazole et du MIm à la température de l'azote liquide. Les bandes multiples du massif νNH s'affinent; elles sont mieux résolues et se déplacent légèrement par rapport à la température ordinaire ; il n'y a que de faibles changements d'intensité relative; l'allure du massif d'absorption reste la même. Les rapports des fréquences des massifs νNH/νND pour tous les dérivés de l'imidazole à l'état solide sont voisins de 1,31, la valeur correspondante du monomère étant égal à 1,35. Ces résultats ne sont donc pas compatibles avec le comportement des bandes νAH prévu théoriquement dans le cas d'un effet tunnel.

En outre, les spectres infrarouges des chlorures d'imidazolium et de méthyl 4 imidazolium (fig. 17, 19) présentent ainsi que nous le verrons dans la deuxième partie des bandes multiples entre 3200 et 2200 cm^{-1} tout à fait comparables à celles de l'imidazole. Ces sels contiennent une liaison hydrogène avec transfert de proton, ce qui implique une courbe de potentiel à double minimum asymétrique et barrière élevée.

Par conséquent, les bandes multiples de l'imidazole ne peuvent pas servir de critère de l'existence d'une liaison hydrogène avec délocalisation du proton par effet tunnel.

4°) Interaction de la vibration νNH avec les vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène .

L'hypothèse de BATUEV et STEPANOV (3, 90) est souvent utilisée pour expliquer les sous-maximums d'un massif d'absorption νAH dû aux groupements AH associés par liaisons hydrogène aux groupements B. (89, 87). D'après cette hypothèse, les fréquences des sous-maximums sont exprimées par l'équation $\nu_n = \nu AH + n\ \nu AH...B$ (n = 0,1,2...) et correspondent à des combinaisons entre la vibration fondamentale νAH et la vibration de valence de la liaison hydrogène. D'autres vibrations intermoléculaires pourraient également donner naissance aux bandes de combinaison (15). Les fréquences des vibrations externes de plusieurs espèces isotopiques de l'imidazole ont été mesurées à 25°C et à -180°C par PERCHARD et NOVAK (77) ; ces fréquences ne varient que de quelques cm^{-1} d'une espèce à l'autre ; il faudrait donc dans l'hypothèse de BATUEV et STEPANOV que les massifs d'absorption νNH de l'imidazole et de l'imidazole (D_3)-2,4,5 aient la même allure générale et que les bandes multiples ne se déplacent que de quelques cm^{-1}. Ceci n'est pas le cas (fig. 15). La structure du massif νNH de l'imidazole (fréquences et nombres de bandes) est assez différente de celle de l'imidazole (D_3)-2,4,5 même en faisant abstraction des bandes νCH du premier. Il en est de même pour les spectres des MIm et MIm (D_2)-2,5(4), ainsi que pour les massifs νND des imidazoles et des méthyl imidazoles étudiés.

En outre, PERCHARD et NOVAK observent par refroidissement une élévation des fréquences des vibrations de la liaison hydrogène N...N de 8 à 14 cm^{-1} (77). Dans l'hypothèse de BATUEV et STEPANOV, les fréquences des sous-maximums proches de 2800 cm^{-1} devraient glisser également de 8 à 14 cm^{-1}, les fréquences supérieures à 2800 cm^{-1} devraient monter et celles inférieures à cette valeur au contraire descendre. Or on n'observe aucune relation sur le sens de variation des fréquences : les déplacements des sous-maximums en fonction de la température sont tout à fait irréguliers.

Récemment un travail théorique traitant de l'interprétation des spectres infrarouges de systèmes contenant des liaisons hydrogène a été publié (66). Les auteurs considérent que la vibration de valence νAH est couplée avec les vibrations de plus basse énergie νAH...B et essaient d'expliquer ainsi les massifs νNH et νND de l'imidazole et de ses dérivés deutériés. Dans le cas d'un modèle unidimensionnel de la liaison hydrogène, c'est-à-dire de cristaux linéaires, et en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer et le principe de Franck-Condom, les auteurs établissent l'hamiltonien qui décrit l'interaction entre ces vibrations supposées harmoniques et calculent des grandeurs telles que l'intensité et la fréquence du centre du massif νAH. Ils essaient de reconsti-

tuer les massifs νNH et νND de l'imidazole (D_3)-2,4,5 et de l'imidazole (D)-1. L'accord avec les résultats expérimentaux ne nous paraît pas satisfaisant ; les positions des sous-maximums prévus théoriquement ne coïncident pas avec les fréquences expérimentales ; de plus ce modèle théorique ne rend pas compte de l'effet de refroidissement.

Ces résultats montrent que les bandes multiples de l'imidazole ne sont pas dues aux combinaisons de la vibration νNH ou νND avec les vibrations de la liaison hydrogène.

5°) Interaction de la vibration νNH avec les combinaisons ou harmoniques des vibrations internes :

Nous attribuons les bandes multiples de l'imidazole et du MIm à des combinaisons ou harmoniques binaires des vibrations internes dont l'intensité se trouve renforcée par résonance avec la vibration fondamentale νNH. Dans ce cas, nous adopterons le centre du massif comme fréquence fondamentale νNH. Dans cette hypothèse proposée en premier par BRATOZ, HADZI et SHEPPARD (9), la largeur et la structure du massif νAH d'un groupement AH associé par liaison hydrogène sont dues à l'anharmonicité importante de la surface d'énergie potentielle du système AH...B.

Seule cette hypothèse permet d'expliquer les allures différentes des massifs νNH de l'imidazole et de l'imidazole (D_3)-2,4,5 car les fréquences des vibrations fondamentales de ces deux espèces isotopiques susceptibles de donner des combinaisons binaires entre 3200 et 2200 cm^{-1} sont assez différentes. Elles sont en général plus basses et moins nombreuses pour le dérivé deutérié, ce qui se reflète sur les massifs νNH correspondants ; les fréquences les plus élevées des bandes multiples du dérivé deutérié sont inférieures à celles du composé hydrogéné (fig. 15, tableau III). Les différentes allures des massifs νND de l'imidazole (D)-1 et de l'imidazole (D_4) peuvent être interprétées de la même façon. D'autre part, le nombre de sous-maximums dans les massifs νND est plus petit que dans les massifs νNH correspondants. Ceci peut être dû au fait que la demi-largeur du massif νND est considérablement plus faible que celle du massif νNH, ce qui limite les possibilités d'interaction entre la vibration fondamentale et les combinaisons à un domaine moins étendu (fig. 15).

Nous avons étudié les spectres de quelques dérivés halogénés. Le nombre des maximums de la bande νNH est plus faible pour les composés triiodé et tribromé que pour l'imidazole (fig. 15), probablement parce que le nombre de vibrations fondamentales qui peuvent donner des combinaisons entre 3200 et 2200 cm^{-1} est plus faible pour les deux premiers (8). Enfin, l'aspect du mas-

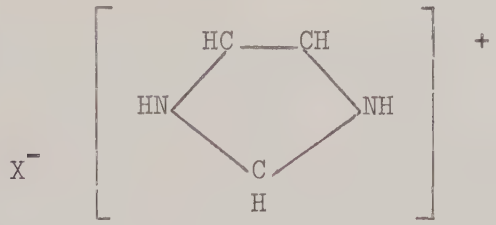
sif d'absorption νNH de l'imidazole en solution dans le diméthyl sulfoxyde $(CD_3)_2SO$ est également en faveur de cette hypothèse de combinaisons. La molécule d'imidazole forme un complexe avec le solvant ; la liaison NH...O ainsi obtenue est moins forte que la liaison NH...N de l'imidazole autoassociée. La fréquence νNH monte vers 3130 cm^{-1} et le massif est beaucoup moins large; seuls cinq sous-maximums peu intenses sont observés du côté des basses fréquences(8).

Comme nous l'avons montré, les données spectroscopiques ne semblent pas compatibles avec un type de liaison hydrogène dans lequel le proton serait délocalisé entre les deux puits de potentiel par effet tunnel. Les sous-maximums ne sont pas dus non plus à un couplage intermoléculaire ou à des combinaisons de la vibration νNH avec les vibrations externes mais résultent de l'interaction des combinaisons binaires avec la vibration fondamentale νNH. FOLDES et SANDORFY ont calculé la constante d'anharmonicité de la vibration νNH de l'imidazole en solution dans le tétrachlorure de carbone et à l'état solide (31); la formation de liaison hydrogène entraîne une forte augmentation de l'anharmonicité de la vibration fondamentale νNH, et permet donc la résonance avec les combinaisons et harmoniques binaires.

- DEUXIEME PARTIE -

SPECTRES DE VIBRATION DE QUELQUES SELS D'IMIDAZOLE, DE METHYL 4 IMIDAZOLE ET DE METHYL 1 IMIDAZOLE

La molécule d'imidazole forme des sels avec de nombreux acides minéraux et organiques (49). Dans ces sels, le proton est transféré sur l'azote tertiaire N_3 pyridinique de l'imidazole. Un sel d'imidazolium est donc constitué du cation imidazolium et d'un anion X^-.



L'imidazole peut aussi par perte d'un proton former des sels avec des bases et donner des imidazolates.

Nous avons entrepris une étude par spectroscopies infrarouge et Raman de sels d'imidazolium, de méthyl 4 imidazolium, de méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5, de méthyl 1 imidazolium et des sels correspondants deutériés sur l'azote. Les sels examinés sont les chlorhydrates ($C\ell^-$), hexachlorostannates ($SnC\ell_6^{--}$), hexachloroantimoniates ($SbC\ell_6^-$) et tétraphénylborates $(C_6H_5)_4B^-$. En outre, par comparaison, nous avons analysé les imidazolates de sodium et de potassium.

Seuls les spectres de quelques chlorhydrates ont été publiés antérieurement mais n'ont pas été analysé en détail (37, 73).

Notre étude est divisée en six chapitres. Les deux premiers concernent l'attribution des vibrations fondamentales des chlorhydrates d'imidazolium et de méthyl 4 imidazolium. Dans le troisième chapitre, nous présentons une interprétation rapide des spectres infrarouges des autres sels et nous discutons en même temps de leur structure. Avant de traiter dans le cinquième chapitre des modifications subies par le spectre de vibration de l'imidazole par addition ou soustraction d'un proton, nous effectuons l'analyse vibrationnelle de l'ion imidazolate. Enfin, dans le sixième chapitre nous examinons la liaison hydrogène $NH...X^-$ des sels d'imidazolium.

CHAPITRE I

SPECTRES DE VIBRATION DU CHLORHYDRATE D'IMIDAZOLIUM

Le spectre infrarouge du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide a été publié par OTTING (73) puis par GARFINKEL et EDSALL (37). Ces deux derniers auteurs ont également examiné les spectres de diffusion Raman du composé hydrogéné et de son homologue N deutérié en solution aqueuse (37), mais ne donnent aucune interprétation.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres infrarouges à l'état solide et Raman en solution aqueuse des chlorhydrates d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3 de 3500 à 400 cm^{-1} sont représentés sur les figures 17 et 18. Les fréquences, les intensités relatives et les attributions des différentes bandes d'absorption et de diffusion de ces deux chlorhydrates sont rassemblées dans le tableau XIV.

I - CLASSEMENT ET DENOMBREMENT DES VIBRATIONS -

A notre connaissance, aucune structure cristalline de sels d'imidazolium n'a été publiée jusqu'à présent. Etant donné la nature aromatique du noyau imidazole, nous admettrons en première approximation que la charge positive n'est pas localisée sur un seul groupement NH mais qu'elle est également répartie sur les deux. Dans ces conditions, les deux liaisons N-H sont équivalentes et l'ion imidazolium isolé possède la symétrie C_{2v}.

L'ion imidazolium est formé de 10 atomes ; dans l'hypothèse de la symétrie C_{2v}, les 24 vibrations fondamentales peuvent être classées en $9\ A_1 + 8\ B_1 + 3\ A_2 + 4\ B_2$. D'après le tableau de caractères ci-dessous, les vibrations A_1 donnent lieu à des raies Raman polarisées et les vibrations A_2 sont inactives en infrarouge mais actives en Raman.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(x,z)$	$\sigma'_v(y,z)$	Activité
A_1	1	1	1	1	T_z α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}
A_2	1	1	-1	-1	R_z α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x α_{yz}

Cependant on sait que la symétrie de site des molécules dans le cristal est souvent inférieure à celle de la molécule isolée. Dans ces conditions, il est possible que à l'état solide, l'ion imidazolium ne possède pas la symétrie C_{2v}, de sorte que certaines vibrations de symétrie A_2 peuvent apparaître, peu intenses, sur le spectre infrarouge.

La distinction entre les vibrations des quatre types de symétrie est faite à l'aide de la comparaison des spectres d'absorption et de diffusion et de la polarisation des raies Raman.

Dans l'approximation des vibrations de groupe*, on peut diviser les 24 vibrations en 6 vibrations des groupements NH, 9 vibrations des groupements CH et 9 vibrations du noyau R. Les 9 vibrations de classe A_1 peuvent être représentées par 1 νNH + 2 νCH + 1 δNH + 1 δCH + 4 R ; les 8 vibrations B_1 par 1 νNH + 1 νCH + 1 δNH + 2 δCH + 3 R; les 3 vibrations A_2 par 1 γNH + 1 γCH + 1 R et les 4 vibrations B_2 par 1 γNH + 2 γCH + 1 R.

Nous pouvons admettre a priori que les vibrations d'un même type de symétrie sont couplées, et qu'en outre ces couplages vibrationnels sont différents de ceux observés pour la molécule d'imidazole puisque les symétries de l'imidazole et de son acide conjugué sont différentes.

Les attributions des vibrations de l'ion imidazolium sont proposées par étude comparée des spectres infrarouges et Raman des chlorhydrates d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3.

Nous examinerons successivement les quatre régions suivantes : 4000-1800 cm^{-1}, 1800-1300 cm^{-1}, 1300-1000 cm^{-1} et 1000-400 cm^{-1}.

---

*La notation utilisée pour désigner les vibrations est celle précédemment décrite pour l'imidazole.

II - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 4000-1800 cm^{-1} -

Dans la région 4000-1800 cm^{-1} nous attendons cinq vibrations de valence des groupements NH et CH ($3\ A_1 + 2\ B_1$).

- Vibrations νCH

Le spectre Raman du chlorhydrate d'imidazolium en solution aqueuse montre une raie intense à 3153 cm^{-1} accompagnée de deux épaulements vers 3180 et 3120 cm^{-1} (fig. 17 , tableau XIV). Les deux raies de plus haute fréquence sont polarisées; elles correspondent à deux vibrations de valence νCH de classe A_1 et sont donc attribuées, l'une aux vibrateurs CH en position 4 et 5 vibrant en phase, l'autre au vibrateur CH en 2. Lorsqu'on change la polarisation du faisceau laser, il apparaît une raie peu intense à 3147 cm^{-1} qui était cachée par la raie à 3153 cm^{-1}.

D'autre part, le spectre Raman du chlorhydrate de méthyl 2 imidazolium présente deux raies attribuables aux vibrateurs CH en position 4 et 5 vibrant en phase et en opposition de phase, l'une intense et polarisée à 3180 cm^{-1} (A_1), l'autre en épaule vers 3155 cm^{-1} (B_1).

Par analogie avec le spectre de ce composé, nous proposons d'attribuer la bande du chlorhydrate d'imidazolium à 3180 cm^{-1} aux vibrateurs CH en position 4 et 5 vibrant en phase, celle à 3153 cm^{-1} au vibrateur CH en 2 et enfin celle à 3147 cm^{-1} aux vibrateurs CH en 4 et 5 vibrant en opposition de phase (tableau XIV) ; l'épaulement vers 3120 cm^{-1} est vraisemblablement dû à une harmonique ou à une combinaison.

Sur le spectre infrarouge du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide, les vibrations νCH sont masquées par l'absorption intense due aux vibrations νNH mais apparaissent sur le spectre du composé N deutérié (fig. 17). En solution aqueuse dans l'eau lourde elles donnent une bande intense à 3150 cm^{-1} dissymétrique vers les basses fréquences. Le spectre infrarouge du chlorhydrate d'imidazolium (D_2)-1,3 à l'état solide, composé d'une forte absorption à 3120 cm^{-1} sur laquelle se manifestent des épaulements, est différent de celui de la solution aqueuse.

Nous pensons que les bandes à 3150 de la solution aqueuse et 3120 cm^{-1} de l'état solide se correspondent.

Ces déplacements de fréquences par changement d'état physique sont certainement liés aux variations de liaison de type hydrogène et aux intéractions différentes des groupements CH avec l'anion $C\ell^-$.

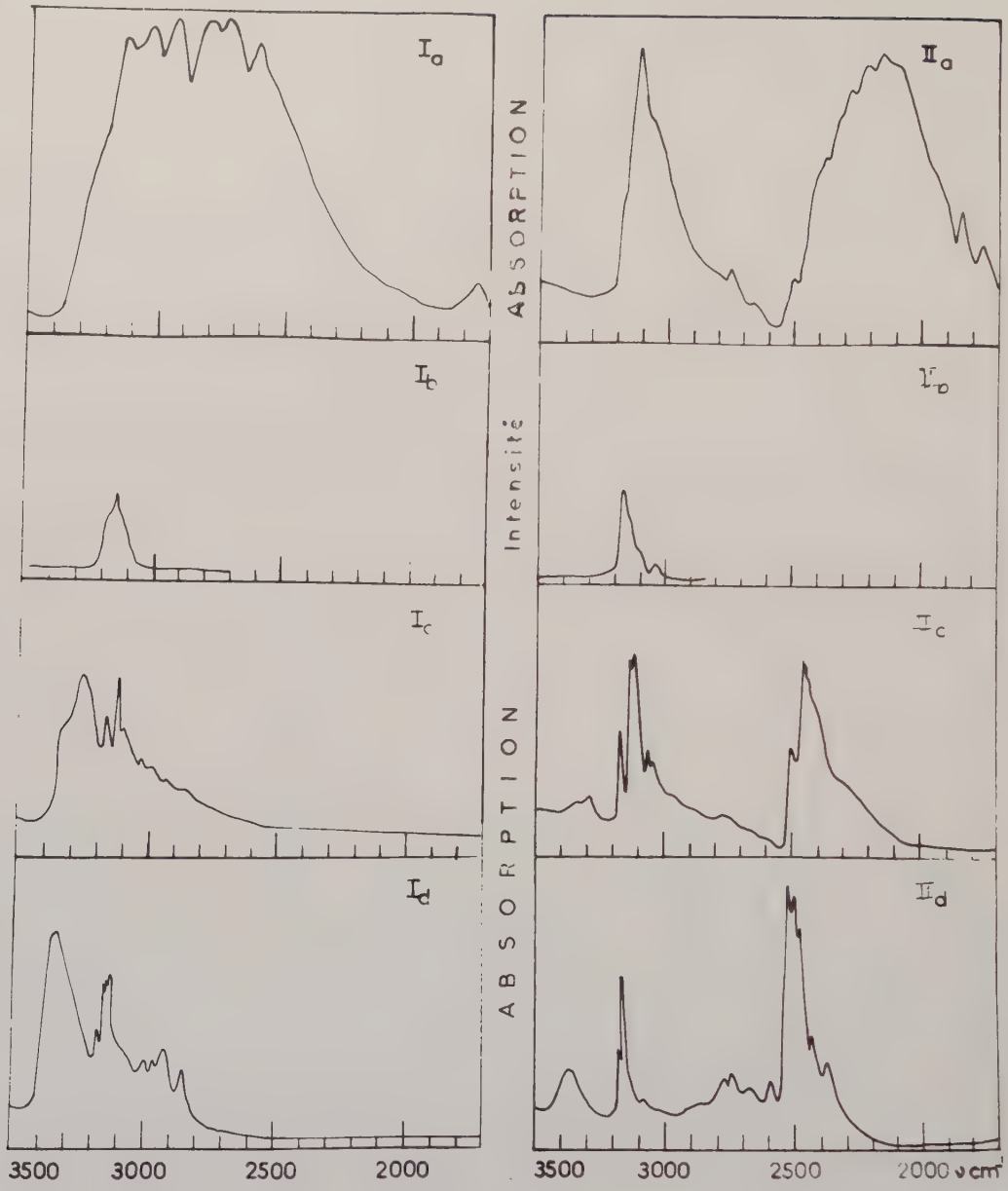


fig. 17 - Spectres infrarouges (a,c,d) et Raman (b) de Cl^- ImH^+ Ia) à l'état solide, Ib) en solution aqueuse de $SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$, Ic) à l'état solide de $SbCl_6^-$ ImH^+, Id) à l'état solide et IIa, IIb, IIc IId de leurs homologues N deutériés.

- Vibrations νNH et liaisons hydrogène NH...X^- :

Les deux vibrations νNH du chlorhydrate d'imidazolium solide donnent sur le spectre infrarouge un massif large formé de cinq bandes très intenses entre 3200 et 2000 cm^{-1} (fig. 17, tableau XIV). Le massif centré vers 2800 cm^{-1} se déplace par deutériation sur l'azote vers 2150 cm^{-1}. Dans le spectre Raman du chlorhydrate en solution aqueuse, aucune bande attribuable à la vibration νNH n'a été observée (fig. 17).

Nous examinerons plus en détail ce massif νNH des imidazoles protonés dans le chapitre VI.

III - ANALYSE DE SPECTRES DANS LA REGION 1800-1300 cm^{-1} -

Entre 1800 et 1300 cm^{-1}, nous attendons quatre vibrations planes de noyau R_1-R_4, deux de symétrie A_1 et deux de symétrie B_1. Les spectres infrarouges et Raman des chlorhydrates d'imidazolium étudiés montrent une grande similitude dans cette région (fig. 18).

Le spectre Raman du chlorhydrate d'imidazolium en solution aqueuse présente quatre raies à 1586, 1533, 1450 et 1412 cm^{-1} (fig. 18, tableau XIV) ; leur polarisation nous permet de proposer les attributions suivantes : 1586 (A_1), 1533 (B_1), 1450 (A_1) et 1412 cm^{-1}(B_1).

A l'état solide, ces vibrations R_1 à R_4 sont relevées à des fréquences voisines : 1578, 1530, 1442 et 1408 cm^{-1}. Nous pensons que la bande infrarouge intense à 1304 cm^{-1} est due à une combinaison, il ne lui correspond en effet aucune raie Raman (fig. 18).

Par deutériation sur l'azote, les vibrations de noyau R_1-R_4 sont déplacées. Le spectre Raman du chlorhydrate d'imidazolium (D_2)-1,3 montre trois raies intenses et polarisées à 1547, 1398 et 1374 cm^{-1} et deux autres raies à 1527 et 1392 cm^{-1}. De la même façon que dans le cas du composé hydrogéné, les bandes correspondantes observées en infrarouge sont relevées à des fréquences voisines quel que soit l'état physique (fig. 18). Le doublet 1398-1374 cm^{-1} est causé par une vibration de noyau A_1 en interaction avec une combinaison ou une harmonique et nous attribuons les autres bandes comme indiqué dans le tableau XIV.

Ces résultats expérimentaux montrent qu'il existe un fort couplage des vibrations de noyau et principalement des vibrations de symétrie A_1 avec la vibration de déformation δNH de même symétrie.

IV - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1300-1000 cm^{-1} -

Trois vibrations de déformation δCH (1 A_1 + 2 B_1), deux vibrations de déformation δNH (1 A_1 + 1 B_1) et la vibration de respiration du cycle $R_5(A_1)$ sont attendues dans la région 1300-1000 cm^{-1}.

Le spectre Raman du chlorhydrate d'imidazolium hydrogéné présente dans cette région trois bandes polarisées à 1248, 1208 et 1130 cm^{-1} et trois autres à 1186, 1103 et 1057 cm^{-1} (fig. 18). La raie Raman la plus intense du spectre à 1208 cm^{-1} et la faible bande infrarouge correspondante à 1205 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de noyau $R_5(A_1)$. Cette vibration interagit avec la vibration δNH (A_1) : en effet, par deutériation sur l'azote, elle se déplace de 1208 à 1144 cm^{-1} sur le spectre Raman, en même temps que la bande δNH (A_1) à 1130 cm^{-1} disparait. Rappelons que cette vibration δNH est également couplée avec les vibrations de noyau R_1 et R_3. Enfin, la troisième bande polarisée à 1248 cm^{-1} est attribuée à la vibration δCH (A_1).

L'épaulement à 1186 cm^{-1} est dû à la vibration δNH de symétrie B_1. Cette vibration est elle-même couplée avec les deux vibrations δCH (B_1) observées à 1103 et 1057 cm^{-1}. En effet, par remplacement du groupement NH par ND, ces deux absorptions montent vers 1113 et 1095 cm^{-1}. Notons que sur le spectre du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide, chacune des absorptions relatives à ces vibrations est dédoublée par effet de cristal : sur le spectre de la solution aqueuse, nous n'observons qu'une seule absorption correspondant à chaque vibration (tableau XIV).

V - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1000-400 cm^{-1} -

Dans ce domaine de fréquence, nous attendons quatre vibrations de noyau (1 A_1 + 1 B_1 + 1 A_2 + 1 B_2) trois vibrations de déformation hors du plan γCH (2 B_2 + 1 A_2) et deux vibrations de déformation hors du plan γNH (1 A_2 + 1 B_2).

La raie Raman à 910 cm^{-1} est attribuée à la vibration de noyau R_6 bien qu'elle ne semble pas polarisée. Les vibrations R_7 et R_8 sont observées sur le spectre infrarouge du chlorhydrate à l'état solide à 900 et 625 cm^{-1} (fig. 18). Enfin la vibration de noyau R_9 de symétrie A_2 active seulement en Raman n'est pas observée. Par comparaison avec le spectre infrarouge de l'imidazole, nous la situons dans la région 660 à 600 cm^{-1}.

Les autres bandes de la région 1000-400 cm^{-1} sont sensibles aux effets intermoléculaires. La bande infrarouge large et intense à 820 cm^{-1} du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide est attribuée à la vibration γNH(B_2).

Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, à l'état solide la symétrie de l'ion imidazolium peut être inférieure à C_{2v} ; cette symétrie peut également être détruite si les deux groupements NH sont engagés dans des liaisons hydrogène $NH...Cl^-$ de longueurs différentes. Cette diminution de la symétrie a pour conséquence l'apparition sur le spectre infrarouge de bandes dues à des vibrations interdites de type A_2. Nous attribuons l'absorption large vers 930 cm^{-1}, sensible à la deutériation et absente dans le spectre de la solution aqueuse, à la deuxième vibration γNH.

L'absorption à 762 cm^{-1} sur les spectres des deux chlorhydrates d'imidazolium étudiés est attribuée à une vibration γCH (B_2) (fig. 18, tableau XIV).

La deuxième vibration γCH (B_2) est plus difficile à situer ; en effet, sur le spectre infrarouge du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide, elle est probablement masquée par l'absorption intense due à la vibration γNH ; sur le spectre du composé N deutérié, elle est attendue dans la même région que les vibrations δND observées à 858 et 835 cm^{-1} (tableau XIV). Cependant en modifiant les interactions moléculaires il est possible de localiser cette vibration γCH. La fréquence de la vibration γNH est, avec celle de la vibration νNH, l'une des fréquences les plus sensibles aux variations de la force de la liaison hydrogène. En solution aqueuse, la fréquence γNH est déplacée par rapport au solide; l'absorption due à la vibration γCH apparaît dans ces conditions à 825 cm^{-1}; elle se déplace pour le composé deutérié à 780 cm^{-1}.

Par remplacement des groupements NH par ND, une nouvelle absorption large et intense apparaît sur le spectre du chlorhydrate vers 640 cm^{-1} (fig. 18);nous la faisons correspondre à la vibration γND. La valeur faible du rapport isotopique $\frac{\gamma\ NH}{\gamma\ ND} = 1{,}28$ semble indiquer que cette vibration n'est pas pure. En effet, comme nous venons de le voir la vibration γCH (B_2) est elle aussi affectée par la deutériation sur l'azote.

Ces attributions ont été vérifiées par la règle de produit de Teller Redlich (cf. appendice I) (47).

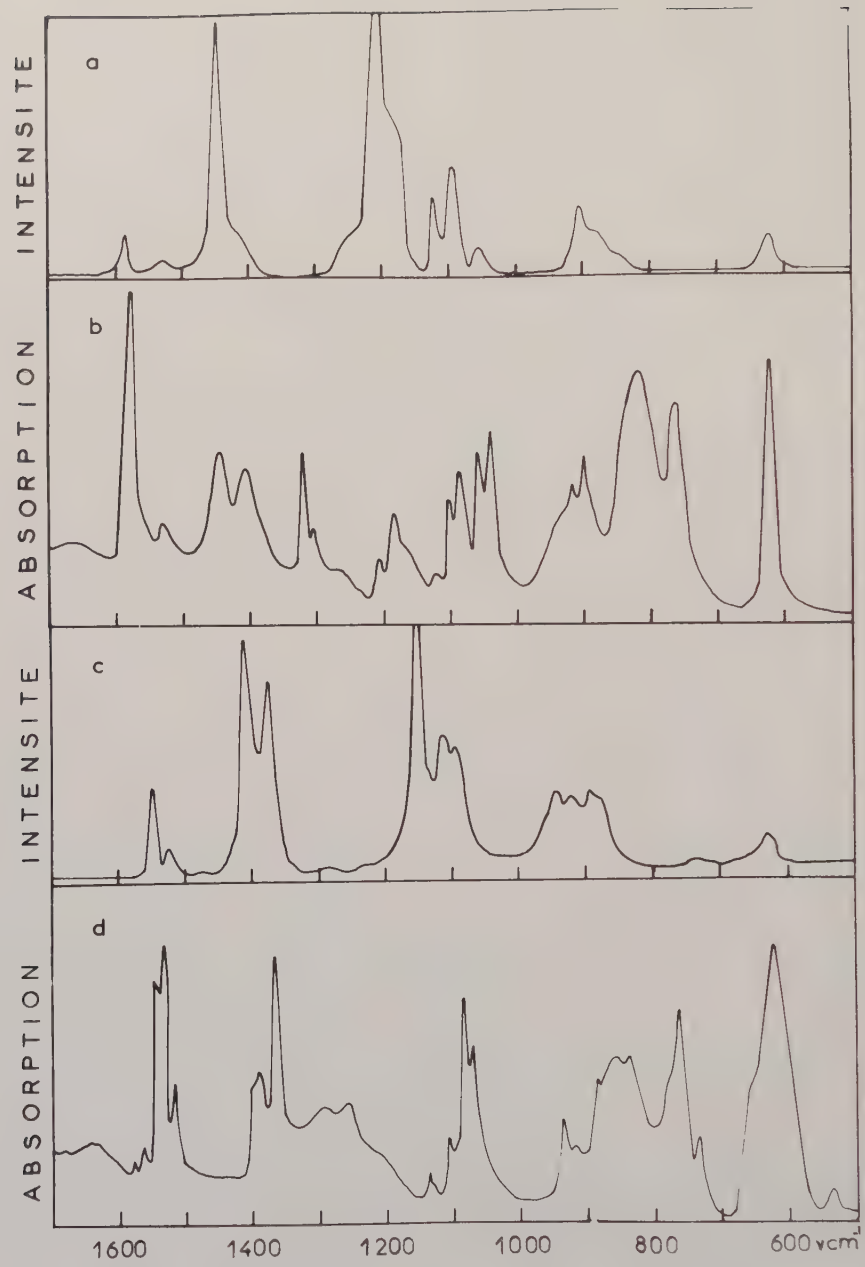


fig. 18 - Spectres Raman (a,c) et infrarouges (b,d) du chlorhydrate d'imidazolium a) solution aqueuse, b) état solide et du chlorhydrate d'imidazolium (D_2)-1,3, c) solution aqueuse, d) état solide.

Tableau XIV - Fréquences infrarouges et Raman des chlorhydrates d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3.

Chlorhydrate d'imidazolium				Chlorhydrate d'imidazolium (D_2)-1,3			
Infrarouge		Raman		Infrarouge		Raman	
Solide	Solution	Solution	Attribution	Solide	Solution	Solution	Attribution
3210 ep		3180 ep P	A_1 ν_sCH(4,5)	3170 ep tf		3175(4) P	A_1 ν_sCH(4,5)
		3153 (4) P	A_1 ν^sCH(2)		3150 TF	3152 ep	A_1 ν^sCH(2)
		3147 f	B_1 ν_aCH(4,5)	3135 ep			
3125 TF		3120 ep		3120 TF		3115 ep	
3090 ep							
3030 TF				3060 F	3070 f		
2920 TF			νNH	2920 f			
2800 TF				2850 tf			
2720 TF				2750 tf			
2615 TF							
2520 ep							
2400 ep				2410 ep			
				2285 TF			
				2230 TF			νND
				2160 TF			
				2130 TF			
				1860 m			
1770 m				1750 m			
1735 m							
1650 m				1640 f			
1578 TF	1587 F	1586(2)P	A_1 R_1	1560 tf	1560 tf		
				1542 TF	1543 TF	1547(3) P	A_1 R_1
				1535 TF			
1530 f	1535 ep	1533 f	B_1 R_2	1515 m	1516 ep	1527(1)	B_1 R_2
1442 F	1440 F	1450(8)P	A_1 R_3		1435 f		
1408 F		1412 ep	B_1 R_4	1400 ep			
				1392 F	1398 TF	1398(8)P	A_1
						1392 tf	B_1 R_3
1319 F	1320 f			1362 TF	1365 TF	1374(7)P	A_1 R_4
1304 F				1295 m			
1260 tf	1255 m	1248 ep P	A_1 δCH	1260 m	1260 F	1270 tf	A_1 δCH
1205 tf		1208(10)P	A_1 R_5			1236 tf	
1182 m	1185 m	1186 ep	B_1 δNH				
1165 ep							
1123 tf	1120 ep	1130(3)P	A_1 δNH	1135 tf	1138 f	1144(10)P	A_1 R_5
1098 F							
1084 F	1095 F	1103(4)	B_1 δCH	1106 f	1103 ep	1113(5)	B_1 δCH
				1086 TF	1078 TF	1095(4)	B_1 δCH
				1070 TF			
1058 F	1053 TF	1057(1)	B_1 δCH				
1042 F							
932 ep			γNH				
912 m	905 m	910(3)	A_1 R_6	932 m	930 m	934(3)	A_1 R_6
900 F			B_1 R_7	915 f		915 ep	
		870 ep		883 F	870 ep	890(3)	B_1 R_7
				858 F	860 TF	872 ep	B_1 δ^1ND
				835 F			A_1 δND
820 TF	825 F		B_2 γNH				
				780 ep			γCH
762 F	760 F		B_2 γCH	764 TF	767 TF		
				733 ep	735 ep	730 tf	B_2 γCH
				652 ep		660 tf	
625 TF	628 TF	633 tf	B_2 R_9	625 TF	628 TF	626 tf	B_2 R_9, γND
				610 ep			

CHAPITRE II

-:-:-:-:-:-:-

SPECTRES DE VIBRATION DU CHLORHYDRATE DE METHYL 4 IMIDAZOLIUM

La structure du chlorhydrate de méthyl 4 imidazolium n'est pas connue. Seules les fréquences Raman de ce composé en solution aqueuse ont été publiées (37).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres infrarouges et Raman des chlorhydrates de méthyl 4 imidazolium, méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3,méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5 et méthyl 4 imidazolium (D_4)-1,2,3,5 sont représentés sur les figures 19 à 22. Les fréquences, les intensités relatives et les attributions que nous proposons sont groupées dans les tableaux XV à XVIII.

Dans la suite de ce texte le chlorhydrate de méthyl 4 imidazolium sera désigné par l'abréviation suivante : $C\ell^-$, $MImH^+$.

I - CLASSEMENT DES VIBRATIONS -

Si l'on admet pour l'ion $MImH^+$ la symétrie maximale C_s, ses 33 vibrations fondamentales se divisent en 22 vibrations planes A' et 11 vibrations hors du plan A". La polarisation des raies Raman a servi de critère pour différencier les vibrations A' et A".

La protonation du MIm ne modifie pas sa symétrie. Le classement des vibrations donné pour cette molécule dans l'approximation des vibrations de groupe reste valable pour l'ion $MImH^+$, il suffit d'ajouter les trois vibrations (2 A' + 1 A") du nouveau groupement NH.

L'ion $MImH^+$ ne possédant pas une symétrie élevée, nous avons utilisé pour attribuer les bandes observées aux mouvements des groupements CH, NH et du noyau, la comparaison avec ses dérivés deutériés sur les azotes et sur les carbones imidazoliques ainsi que les résultats obtenus pour l'ion imidazolium.

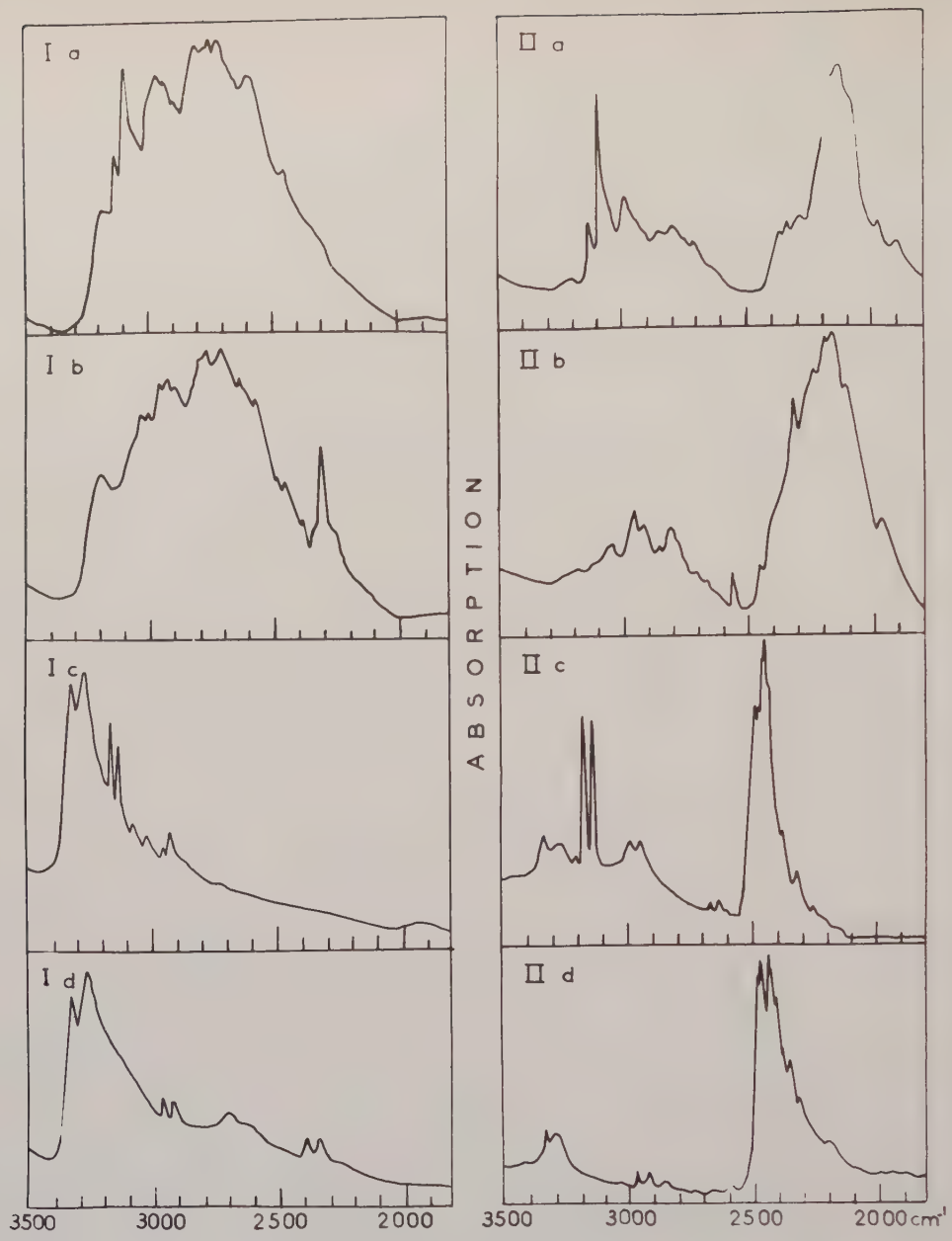


fig. 19 - Spectres infrarouges des chlorhydrates Ia) de $MImH^+$, Ib) de $MImH^+$ (D_2)-2,5 des hexachlorostannates de Ic) $MImH^+$, Id) $MImH^+$ (D_2)-2,5 et IIa, IIb, IIc, IId) de leurs homologues N deutériés, à l'état solide.

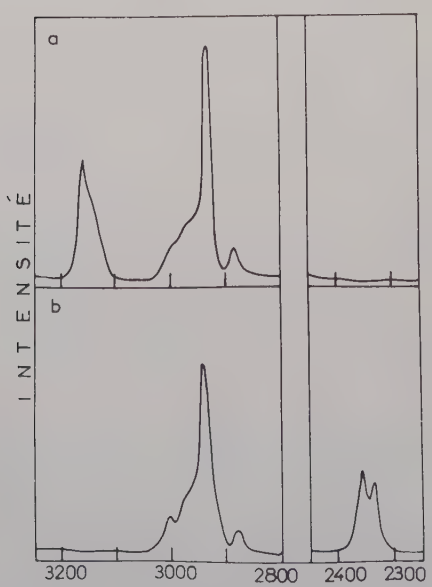


fig. 20 - Spectres Raman des chlorhydrates de a) $MImH^+$; b) $MImH^+$ (D_2)-2,5 en solution aqueuse.

Tableau XV - Spectres infrarouges (4000-1700 cm^{-1}) des chlorhydrates, hexachlorostannates et tétraphényl borates des bromo 4, méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5 à l'état solide.

Bromo 4 imidazolium	Méthyl 4 Imidazolium			Méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5	
$(C_6H_5)_4 B^-$	$(C_6H_5)_4 B^-$	$SnCl_6^{--}$	Cl^-	$SnCl_6^{--}$	Cl^-
3362 f					
		3335 TF		3328 TF	
	3297 ep				
	3273 TF	3273 TF		3265 TF	
3228 TF					
			3195 m		3200 m
3170 F		3175 TF			
3135 tf	3153 F	3144 TF	3138 F		
3124 TF	3123 tf				
		3085 f	3095 TF		
			3065 ep		3065 ep
		3030 f			3035 F
		2990 f			3010 F
		2970 tf	2970 F	2970 f	2960 F
		2934 m	2930 F	2930 f	2925 F
			2900 ep		2900 F
		2850 tf	2840 ep		2835 ep
			2810 TF		2800 TF
			2760 TF		2780 TF
		2720 tf	2730 TF		2715 TF
			2660 ep		
		2640 tf			2645 F
			2600 F		2625 F
					2580 F
			2480 ep		
					2450 ep
				2390 tf	
				2340 tf	2310 F
					2260 ep
			1785 m		
					1760 m

Tableau XVI - Spectres infrarouges (4000-1800 cm^{-1}) des chlorhydrates, hexachlorostannates et tétraphénylborates des bromo 4, méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3 et méthyl 4 imidazolium (D_4)-1,2,3,5.

Bromo 4 imidazolium (D_2)-1,3	Méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3			Méthyl 4 imidazolium (D_4)-1,2,3,5	
$(C_6H_5)_4\ B^-$	$(C_6H_5)_4\ B^-$	$Sn\ Cl_6^{--}$	Cl^-	$Sn\ Cl_6^{--}$	Cl^-
		3330 f		3330 f	
		3273 f		3275 f	
		3200 tf	3195 tf		3200 tf
3167 F	3174 tf	3175 F			
3154 tf	3154 TF	3144 F	3135 m		
3119 TF	3149 TF	3120 tf			
	3123 ep		3095 TF		
			2987 m	3000 tf	
		2970 ep	2970 ep	2965 f	2965 m
		2934 tf	2935 tf	2930 f	2928 m
			2860 tf	2855 f	2860 m
			2805 tf		2820 m
			2770 tf	2750 tf	
				2720 tf	2720 tf
		2660 tf	2640 f		2630 f
		2630 tf			
				2580 m	2570 m
2505 f		2524 ep		2502 f	
		2490 F		2490 TF	
	2470 m	2475 ep		2465 TF	
		2458 ep		2455 ep	
2447 m	2447 TF	2448 TF		2437 TF	2445 ep
2433 ep				2427 ep	2430 ep
2416 TF					
2407 TF					2410 ep
		2385 f	2380 m		2375 ep
2360 ep			2345 m		2345 F
					2325 TF
		2315 f	2295 m		2305 ep
					2240 TF
			2175 TF		2185 TF
					2160 TF
			2145 TF		
			2110 ep		
					2090 TF
			1990 ep		1970 F
			1915 ep		1900 f
			1860 f		
			1820 f		1830 f

Nous étudierons successivement les régions 4000-1800 cm^{-1}, 1800-1000 cm^{-1} et 1000-200 cm^{-1}.

II - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 4000-1800 cm^{-1} -

On prévoit dans ce domaine de fréquences 7 vibrations fondamentales: 6 A' (2 νNH, 2 νCH, 2 νCH_3) et 1 A" (ν_a CH_3). Sur le spectre infrarouge du $C\ell^-$ $MImH^+$ à l'état solide (fig. 19) les vibrations de valence νNH sont très intenses et masquent toutes les autres vibrations.

Le spectre Raman du $C\ell^-$ $MImH^+$ en solution aqueuse présente quatre raies à 3000, 2978, 2942 et 2875 cm^{-1} insensibles à la deutériation sur les atomes de carbone du cycle. Elles sont attribuées aux vibrations νCH_3, la plus intense et polarisée à 2942 cm^{-1} est due à ν_s CH_3 (fig. 20). Ce spectre Raman est très proche de celui du MIm. Au contraire, les spectres infrarouges de leurs deux homologues N deutériés à l'état solide sont différents. En effet, pour le $C\ell^-$ $MImD^+$ (D_2)-1,3, nous n'observons que deux absorptions peu intenses attribuables aux vibrations νCH_3 vers 2970 et 2930 cm^{-1} (fig. 19, tableau XVI). La bande d'intensité moyenne à 2987 cm^{-1} de ce composé est certainement due à une combinaison car elle n'est pas observée pour le $C\ell^-$ $MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5 (fig. 19, tableau XVI).

La raie Raman à 3162 cm^{-1} et le très faible épaulement à 3138 cm^{-1} qui disparaissent par deutériation sur les atomes de carbone du cycle sont attribués aux vibrations νCH imidazoliques. Des absorptions sont visibles sur le spectre infrarouge du $C\ell^-$ $MImD^+$ (D_2)-1,3 en solution aqueuse à 3150 et 3135 cm^{-1}. A l'état solide, le spectre infrarouge de ce dernier composé est différent, on y relève deux absorptions intenses à 3135 et 3095 cm^{-1} (fig. 19, tableau XVI). Nous pensons que, comme dans le cas du chlorhydrate d'imidazolium, l'abaissement de fréquence par passage à l'état solide est dû à l'intéraction plus forte des groupements CH avec les ions $C\ell^-$.

Les vibrations νCD de l'ion $MImH^+$ (D_2)-2,5 se comportent de la même manière que les fréquences νCH. Sur les spectres infrarouges de l'état solide, elles sont masquées par les massifs d'absorption νNH ou νND ; nous pouvons cependant attribuer l'une de ces vibrations à l'absorption intense vers 2310 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge du $C\ell^-$ $MImH^+$ à l'état solide montre un massif intense situé entre 3200 et 2000 cm^{-1} qui présente de nombreux sous-maximums. Ce massif, centré vers 2750 cm^{-1}, est comparable à ceux déjà observés pour le MIm et le chlorhydrate d'imidazolium. Attribuable aux groupements NH associés par liaison hydrogène NH...$C\ell^-$, il se déplace par substitution isotopique NH-ND vers 2150 cm^{-1} (fig. 19, tableaux XV, XVI). La liaison hydrogène NH...$C\ell^-$

sera examinée plus en détail dans le sixième chapitre.

III - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1800-1000 cm^{-1} -

Nous attendons dans cette région les vibrations de déformation et de balancement du CH_3 (3 A' + 2 A"), les vibrations de déformation dans le plan des groupements NH et CH et les vibrations de noyau R_1 à R_5. Le principal critère d'attribution dans ce domaine de fréquence est la deutériation spécifique des groupements NH et CH.

Les deux vibrations de déformation δNH du $C\ell^-$, $MImH^+$ en solution aqueuse sont attribuées à la bande Raman large, forte et polarisée vers 1180 cm^{-1}, car elle n'est plus observée sur les spectres des dérivés N deutériés. Son intensité s'explique probablement par une intéraction avec les vibrations de noyau R_1 à R_5 ; en effet, le remplacement des groupements NH par ND déplace presque toutes les bandes situées entre 1600 et 1150 cm^{-1} (fig. 21, tableau XVII).

A l'état solide, ces vibrations sont plus difficiles à localiser; trois absorptions à 1190, 1170 et 1150 cm^{-1} sont en effet sensibles à la deutériation sur l'azote alors que, sur le spectre infrarouge du $C\ell^-$ $MImH^+$ (D_2)-2,5, une seule bande située à 1132 cm^{-1} est susceptible de correspondre à δNH (fig. 22, tableaux XVII, XVIII). COOK place dans de nombreux composés hétérocycles contenant des atomes d'azote cette vibration de déformation δNH entre 1300 et 1230 cm^{-1} (17). Il semble que cette vibration qui est susceptible de se coupler facilement avec d'autres vibrations planes, peut se trouver dans un domaine de fréquence plus large que celui initialement proposé par COOK.

Sur le spectre du $C\ell^-$ $MImD^+$ (D_2)-1,3, les vibrations correspondantes δND sont relevées à 888 et 833 cm^{-1} (fig. 21, tableau XVII). Pour le $C\ell^-MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5, il existe vraisemblablement une interaction avec une vibration de noyau qui déplace les vibrations δND vers 850 et 800 cm^{-1} (fig. 22, tableau XVIII).

Les raies Raman intenses et polarisées à 1274 et 1092 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation δCH. Leurs fréquences, proches de celles de la molécule non protonée, se déplacent par deutériation vers 880 et 777 cm^{-1} (fig. 21, 22, tableaux XVII et XVIII).

Les bandes infrarouges 1622, 1524 et 1480 cm^{-1} auxquelles correspondent des raies Raman polarisées sont dues aux vibrations de noyau R_1, R_2 et R_3. Les vibrations R_4 et R_5 sont plus difficiles à localiser, elles sont probablement responsables des bandes infrarouges à 1420 et 1288 cm^{-1} bien qu'el-

les ne soient pas vues sur le spectre Raman (fig. 21, tableau XVII). Toutes ces vibrations de noyau de symétrie A' interagissent plus ou moins avec les vibrations de déformation plane des groupements NH et CH. En effet, par remplacement du groupement NH par ND, les vibrations R_3, R_4 et R_5 se déplacent de 1480, 1420 et 1288 cm^{-1} à 1402, 1363 et 1230 cm^{-1} (fig. 21, tableau XVII).

En ce qui concerne les deux dérivés deutériés sur les carbones, nous observons, comme pour le dérivé hydrogéné, le même phénomène de montée en fréquences des vibrations R_1, R_2 et R_3 par addition d'un proton. L'identification de la vibration R_4 est plus complexe : il semble en effet que sa fréquence soit inférieure à celle de la base libre (fig. 22, tableau XVIII).

Enfin, sur les spectres des $C\ell^-$ $MImH^+$ étudiés, les vibrations de déformation du groupement CH_3 sont peu déplacées par rapport aux bases correspondantes ; en revanche les fréquences des vibrations de balancement sont généralement différentes (fig. 21, 22, tableaux XVII et XVIII).

IV - ANALYSE DES SPECTRES DANS LA REGION 1000-200 cm^{-1} -

Dans ce domaine de fréquences sont attendues sept vibrations de noyau (4 A' + 3 A"), deux vibrations de déformation γCH et deux vibrations de déformation γNH.

Les raies Raman à 1013, 931, 662 et 335 cm^{-1} sont dues aux vibrations planes de noyau R_6, R_7, νCC couplée avec la vibration R_5 et enfin δCC. Les vibrations γNH sont facilement attribuées aux absorptions intenses et larges à 852 et 938 cm^{-1}. Après deutériation sur l'azote, on n'observe qu'une seule absorption large vers 635 cm^{-1}. Une seule des deux vibrations γCH a pu être localisée à 820 cm^{-1}. Enfin les absorptions qui restent vers 640, 631 et 280 cm^{-1} sont dues aux vibrations R_8, R_9 et γCC (fig. 21, tableau XVII).
Par deutériation sur les atomes de carbone, ces trois dernières absorptions sont déplacées vers les basses fréquences. Sur le spectre infrarouge du $C\ell^-$ $MImH^+$ (D_2)-2,5 à l'état solide, les absorptions à 732, 693, 577 et 544 cm^{-1} sont attribuées aux deux vibrations γCD et aux deux vibrations de noyau hors du plan R_8 et R_9 sans que l'on puisse les distinguer (fig. 22, tableau XVIII).

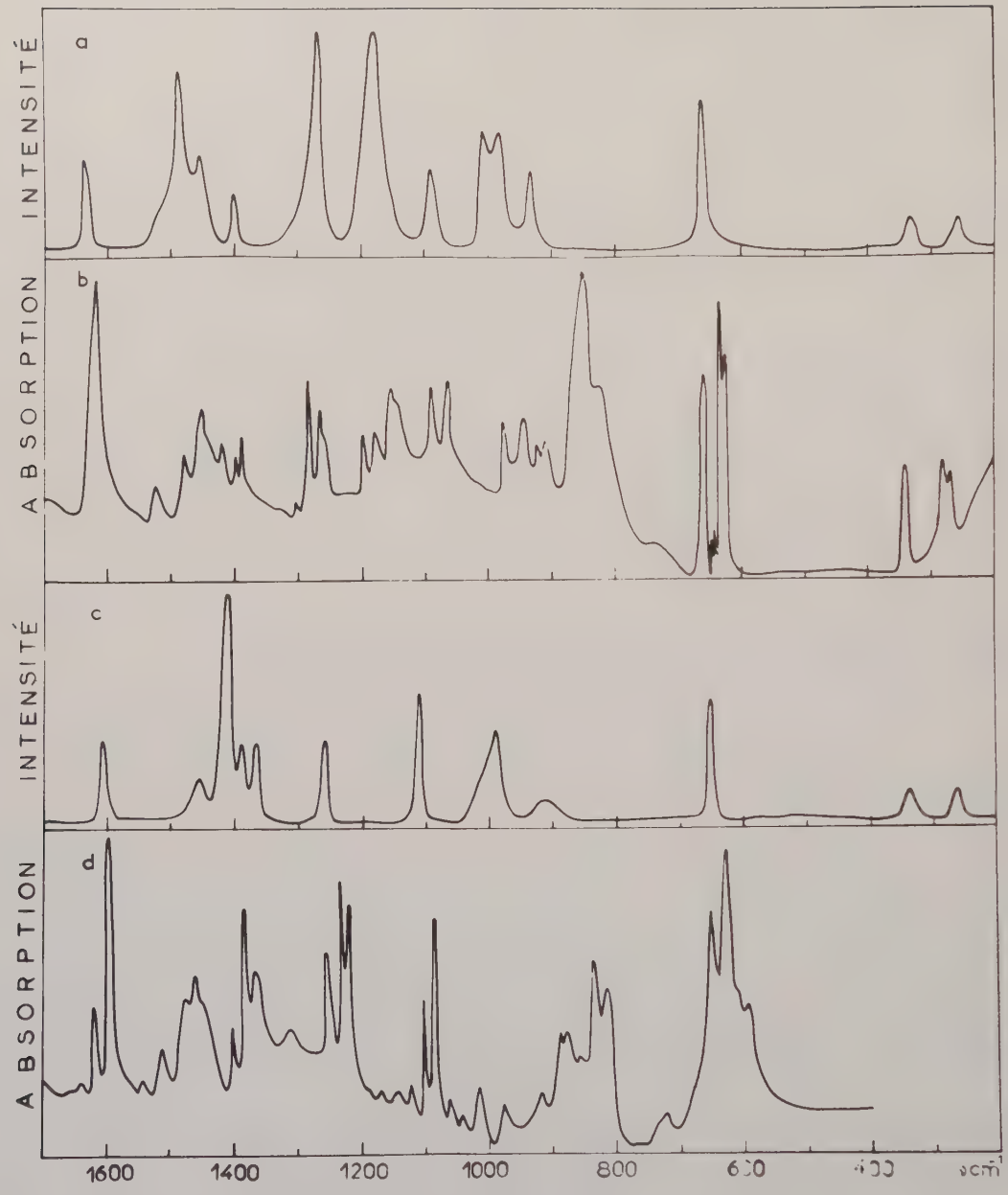


fig. 21 - Spectres Raman (a,c) et infrarouges (b,d) des Cl^- $MImH^+$ a) solution aqueuse, b) solide et Cl^- $MImD^+$ (D_2)-1,3, c) solution aqueuse, d) solide.

Tableau XVII - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) des chlorhydrates de méthyl 4 imidazolium et méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3

Méthyl 4 imidazolium				Méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3			
Solide IR	Solution aqueuse IR	Solution aqueuse R	Attribution	Solide IR	Solution aqueuse IR	Solution aqueuse R	Attribution
1785 m							
1622 TF	1635 ep	1638 (4)P	A' R_1	1617 m			
1524 m	1540 f	1540 f	A' R_2	1597 TF	1606 TF	1608 (3)P	A' R_1
1480 m	1485 ep	1488 (7)P	A' R_3	1510 m	1538 F		R_2
	1465 F	1470 ep					
1452 F			δCH_3	1455 ep	1450 F		δCH_3
1438 ep		1444 (3)		1437 ep			
1420 m			R_4	1402 m	1407 F	1410 (10)P	A' R_3
1395 m	1395 F	1400 (2)	δCH_3	1386 m	1391 F	1392 (2)	δCH_3
1388 m				1363 F	1365 m	1370 (3)P	A' R_4
				1310 f			
1288 F	1295 m	1310 ep	R_5 + νCC				
1266 F							
1260 F	1265 F	1274 (10)P	A' δCH	1255 F	1253 ep	1254 (3)P	A' δCH
	1245 ep			1252 ep			
1192 m				1225 TF	1230 ep		R_5 + νCC
1175 m	1180 TF	1180 (10)P	A' δNH	1170 tf			
1150 F			δNH	1145 tf			
				1105 TF	1103 TF	1106 (5)P	A' δCH
1087 F	1086 F	1092 (3)P	A' δCH	1092 TF	1090 ep		
1063 F			ρCH_3	1065 f			
1045 ep	1050 m			1042 f	1047 m		ρCH_3
1010 tf		1013 (5)P	A' R_6	1020 F	1020 F	1020 ep	R_6
1000 tf							
972 F	970	981 (5)	ρCH_3	974 m	978 m	983 (4)	ρCH_3
938 F			γNH				
920 ep	920	931 (3)	R_7	918 f		914 (1)	R_7
906 m				888 F			
				876 F			δND
852 TF			γNH				
				833 TF			δND
			γCH	817 F	800 F		γCH
820 ep				679 ep			
				664 ep			
656 TF		662 (6)P	A' νCC+R_5	657 ep		654(5)P	A' νCC+R_5
643 f			R_8	650 TF			R_8
631 TF			R_9	633 TF			R_9
628 ep				614 ep			
345 F		335 (1)	δCC			333 (1)	δCC
284 F		282 (1)	γCC			281 (1)	γCC
276 F							

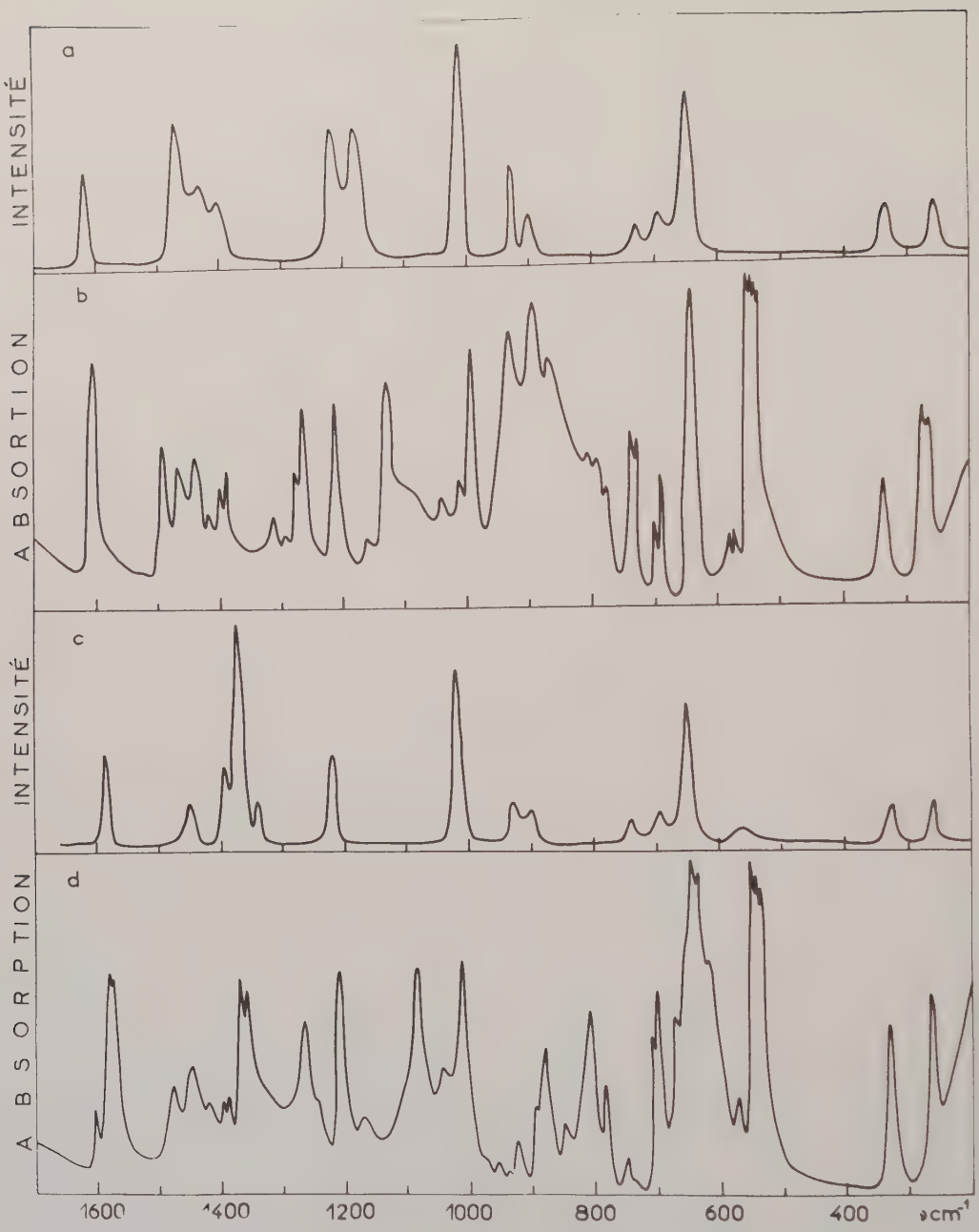


fig. 22 - Spectres Raman (a,c) et infrarouges (b,d) des $C\ell^-$ $MImH^+(D_2)$-2,5 a) solution aqueuse, b) solide et $C\ell^-$ $MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5 a) en solution aqueuse,b) solide.

Tableau XVIII - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) des chlorhydrates de méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5 et méthyl 4 imidazolium (D_4)-1, 2,3,5.

Méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5			Méthyl 4 imidazolium (D_4)		
Solide IR	Solution R	Attribution	Solide IR	Solution R	Attribution
1603 TF	1612 (4)P	A' R_1	1600 f		
			1580 TF	1588 (4)P	A' R_1
			1576 TF		
1487 F	1470 (6)P	A' R_2	1475 m		R_2
1463 m		δCH_3	1454 ep	1455 (2)	+
1435 m	1430 (1)	R_3	1445 F		δCH_3
1417 ep			1418 ep		
1394 m	1400 (2)		1395 m	1398 (2)	
1388 m		δCH_3	1388 m		δCH_3
			1367 TF	1376 (10)P	A' R_3
1297 tf			1361 TF	1348 (2)P	A'
1281 ep			1276 ep		
1266 F		R_4	1261 F		R_4
1214 F	1225 (6)P	A' R_5+ νC C	1207 TF	1220 (4)P	A' R_5 + νC C
1167 f	1173 (6)P	A' δNH			
1132 F			1082 TF		ρCH_3
1042 m		ρCH_3	1037 m		ρCH_3
1013 m	1010 (10)P	A' R_6	1008 TF	1020 (7,5)P	A' R_6
995 TF		ρCH_3	972 tf		
			950 f		
940 ep		γNH	934 tf		
927 TF	930 (4)	R_7	920 m	928 (2)	R_7
890 TF	885 (1)	δCD	888 ep	896 (1)	
			880 F		δCD
868 F		γNH			
			845 m		δND
			803 F		δND
793 f		δCD			
783 f			777 m		δCD
734 F	725 (1)	γCD	742 m	746 (1)	γCD
730 F					
			703 ep		
696 F	690 (1)	γCD	697 F	693 (1)	γCD
690 F					
			666 ep		
			648 ep		γND
647 TF	652 (7) P	A' νCC+R_5	641 TF	645 (6)P	A' νCC + R_5
			634 ep		
			614 ep		
580 f					
574 f		R_8	575 m	565 (1)	R_8
			570 m		
548 TF			547 TF		
544 TF		R_9	542 TF		R_9
538 TF			537 TF		
336 F	336 (2)	δCC	328 F	329 (2)	δCC
275 TF					
268 TF	265 (2)	γCC	270 F	264 (2)	γCC

CHAPITRE III

SPECTRES DE VIBRATION DES HEXACHLOROSTANNATES, HEXACHLOROANTIMONIATES ET TETRAPHENYLBORATES DE METHYL 1 IMIDAZOLIUM, IMIDAZOLIUM ET METHYL 4 IMIDAZOLIUM

Comme nous l'avons déjà signalé, aucune structure cristalline de ces sels n'est connue ; nous examinerons en premier lieu les sels du méthyl 1 imidazole, composés contenant un seul groupement NH, puis les sels de l'imidazole et enfin ceux du méthyl 4(5) imidazole.

Pour effectuer l'attribution des spectres de ces sels, nous utiliserons la substitution des groupements NH par ND et la technique des cristaux mixtes dans lesquels le taux d'échange NH/ND est d'environ 10 %. Nous nous servirons aussi de la comparaison des spectres infrarouges de ces sels avec ceux de leurs chlorhydrates mais aussi avec ceux de l'imidazole, du méthyl 1 imidazole (79) et méthyl 4(5) imidazole.

Notons que les vibrations fondamentales des anions $SnCl_6^{--}$ et $SbCl_6^{-}$ ne sont pas attendues dans notre domaine d'étude (4000-400 cm^{-1}).

I - SELS DE METHYL 1 IMIDAZOLIUM -

Pour désigner le cation méthyl 1 imidazolium, nous utiliserons l'abréviation suivante Ml ImH^+. Les spectres infrarouges des sels $SnCl_6^{--}$ $(Ml\ ImH^+)_2$, $SbCl_6^-$ Ml ImH^+, $SnCl_6^{--}$ $(Ml\ ImD^+)_2$, $SbCl_6^-$ Ml ImD^+, $(C_6H_5)_4\ B^-$ Ml ImH^+ et $(C_6H_5)_4\ B^-$ Ml ImD^+ sont représentés sur les figures 23, 24, 27. Les fréquences, les intensités relatives et les attributions proposées sont données dans les tableaux XIX et XX.

Nous admettrons pour le cation Ml ImH^+ la symétrie maximale C_s. Dans ces conditions, les 33 vibrations fondamentales peuvent être divisées en 22 vibrations de type A' et 11 vibrations de type A". Nous utiliserons, comme nous l'avons déjà fait plusieurs fois, l'approximation des vibrations de grou-

pe qui nous permet de prévoir 3 vibrations du groupement NH, 9 vibrations des groupements CH imidazoliques, 9 vibrations du groupement méthyle et 12 vibrations du squelette.

Entre 4000 et 2000 cm^{-1} doivent apparaître la vibration de valence νNH, les trois vibrations de valence νCH des groupements CH imidazoliques et les trois vibrations de valence du groupement méthyle. Les spectres des divers sels sont tous différents dans cette région. La bande intense de plus haute fréquence, située entre 3372 et 3260 cm^{-1}, qui se déplace par deutériation entre 2515 et 2430 cm^{-1}, est attribuée à la vibration νNH (fig. 23, 27, tableau XIX). Les bandes fines entre 3200 et 3100 cm^{-1}, insensibles à la deutériation sur l'azote, sont dues aux groupements CH imidazoliques. Il leur correspond sur le spectre Raman du chlorhydrate en solution aqueuse deux raies à 3182 et 3156 cm^{-1} (74). Les absorptions νCH_3, peu intenses, ne sont pas localisées avec précision (fig. 23, tableau XIX).

Entre 1700 et 1000 cm^{-1}, on attend cinq vibrations du groupement méthyle, trois vibrations de déformation δCH, cinq vibrations du squelette et la vibration de déformation δNH. Contrairement à la région des hautes fréquences, les spectres des sels $SnCl_6^{--}$ $(Ml\ ImH^+)_2$ et $SbCl_6^-$ $Ml\ ImH^+$ sont très semblables dans cette gamme de fréquences. La bande vers 1150 cm^{-1} qui se déplace par deutériation vers 860 cm^{-1}, est attribuée à la vibration δNH (fig. 24, tableau XX). Le remplacement NH-ND modifie les fréquences d'autres bandes du spectre et met en évidence un couplage faible de la vibration δNH avec des vibrations du noyau, notamment avec les vibrations R_2 et R_5 observées à 1542 et 1296 cm^{-1} sur le spectre de $SnCl_6^{--}$ $(Ml\ ImH^+)_2$. (fig. 24, tableau XX). Les trois absorptions à 1276, 1100 et 1070 cm^{-1} sont attribuées par analogie avec le spectre du méthyl 1 imidazole (79) aux vibrations δCH. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de situer avec certitude les vibrations de noyau R_3 et R_4 ni celles du groupement CH_3.

Dans la région de 1000 à 400 cm^{-1}, cinq vibrations du squelette (3 A' et 2 A") et quatre vibrations de déformation hors du plan 1 γNH et 3 γCH sont attendues. Les bandes à 1010, 916, 660, 625 et 613 cm^{-1} de $SbCl_6^-$ $Ml\ ImH^+$ sont dues, les trois premières aux trois vibrations planes de noyau R_6, R_7 et νCN, les deux dernières aux vibrations hors du plan R_8 et R_9 (fig. 24, tableau XX). Signalons que, comme dans le méthyl 1 imidazole, la vibration νCN est couplée avec la vibration R_5 (74, 79).

La bande large à 694 cm^{-1} sur le spectre de $SbCl_6^-$ $Ml\ ImH^+$ qui se déplace à 516 cm^{-1} sur le spectre du composé deutérié, est attribuée à γNH. L'absorption correspondante sur le spectre du sel $SnCl_6^{--}(Ml\ ImH^+)_2$ est mas-

quée par une bande γCH. Enfin, les deux absorptions à 846 et 770 cm^{-1} de l'hexachlorostannate et à 847 et 746 cm^{-1} de l'hexachloroantimoniate sont associées à deux vibrations γCH (fig. 24, tableau XX). De la même façon que pour les vibrations de valence νCH, les fréquences γCH varient suivant l'anion associé au cation M1 ImH^+.

La troisième vibration γCH n'est pas localisée, elle pourrait être responsable des absorptions à 764 et 728 cm^{-1} des molécules deutériées (fig. 24, tableau XX).

II - SELS D'IMIDAZOLIUM -

Les spectres infrarouges des hexachlorostannates et hexachloroantimoniates d'imidazolium ($SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$ et $SbCl_6^-$ ImH^+) et de leurs homologues N deutériés sont représentés sur les figures 17 et 25. Les fréquences, les intensités et les attributions des bandes observées sont rassemblées dans les tableaux XXI et XXII.

Nous utiliserons l'approximation des vibrations de groupe déjà décrite pour le chlorhydrate d'imidazolium dans le premier chapitre.

1°) Région 4000-1800 cm^{-1} :

On attend dans ce domaine de fréquences cinq vibrations : 2 νNH et 3 νCH. La comparaison des spectres infrarouges des différents sels hydrogénés et N deutériés permet d'attribuer les bandes intenses à 3348, 3325-3280 et 3276-3248 cm^{-1} respectivement aux vibrations νNH des sels $SbCl_6^-$, $SnCl_6^{--}$ et $(C_6H_5)_4$ B^- d'imidazolium (fig. 17, 27, tableau XXI).

Les spectres infrarouges des sels $SnCl_6^{--}$ et $(C_6H_5)_4$ B^- d'imidazolium (D_2)-1,3 contenant une faible quantité de sel hydrogéné présentent deux bandes νNH aux mêmes fréquences que pour le composé hydrogéné pur ; ceci montre que le dédoublement de la bande νNH de ces sels n'est pas dû à un couplage intramoléculaire des deux groupements NH de l'ion imidazolium, ni à un couplage intermoléculaire. Par suite, les deux bandes νNH proviennent de l'existence de deux groupements NH différents dans les cristaux de $SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$ et $(C_6H_5)_4$ B^- ImH^+.

Les bandes analogues νND des sels d'imidazolium (D_2)-1,3 sont observées entre 2510 et 2420 cm^{-1} (tableau XXI). Elles présentent plusieurs épaulements dus vraisemblablement à des combinaisons attendues nombreuses dans ce domaine spectral (fig. 17, 27).

Les vibrations νCH sont vues pour tous ces sels entre 3180 et 3130 cm^{-1}, leurs fréquences varient d'un sel à l'autre (fig. 17, 27, tableau XXI).

2°) Région 1800-1000 cm^{-1} :

Les spectres des sels $SnCl_6^{--}$ et $SbCl_6^-$ d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3 présentent dans cette région une grande ressemblance avec ceux des chlorhydrates correspondants déjà étudiés, les fréquences ne diffèrent que de quelques cm^{-1} (fig. 25, tableau XXII).

3°) Région 1000-500 cm^{-1} :

Sept vibrations hors du plan (2 γNH, 3 γCH, R_8, R_9) et deux vibrations planes du noyau R_6 et R_7 sont attendues entre 1000 et 500 cm^{-1}. Dans cette région du spectre, au contraire de la précédente, peu de bandes des sels $SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$ et $SbCl_6^-$ ImH^+ ont des fréquences proches (fig. 25). Pour les deux sels, les absorptions vers 920 et 884 cm^{-1} sont attribuées aux deux vibrations planes du noyau et celle à 620 cm^{-1} à la vibration de déformation hors du plan de symétrie B_2 (tableau XXII). Signalons que, comme on le prévoit dans l'hypothèse de la symétrie C_{2v} de l'ion imidazolium, nous n'observons qu'une vibration de noyau hors du plan. Une seule vibration γCH est observée avec certitude sur les spectres de $SbCl_6^-$ ImH^+ à 748 cm^{-1} et de $SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$ à 768 cm^{-1}. Les absorptions qui apparaissent sur les spectre des sels N deutériés vers 780 et 730 cm^{-1} pourraient correspondre à une deuxième vibration γCH; elle serait donc, comme dans le cas du chlorhydrate d'imidazolium, couplée avec une vibration de déformation γNH (fig. 25, tableau XXII).

L'absorption à 720 cm^{-1} de $SbCl_6^-$ ImH^+ qui se déplace à 525 cm^{-1} par substitution NH-ND, est associée à la vibration γNH (tableau XXII). Une vibration γNH de $SnCl_6^{--}$ $(ImH^+)_2$ est facilement attribuée à la bande à 692 cm^{-1}, une deuxième peut être masquée par l'absorption large et intense à 768 cm^{-1} due à une vibration γCH (fig. 25). Par contre, sur le spectre du sel deutérié, nous observons deux bandes γND à 566 et 520 cm^{-1} (fig. 25). De même, sur le spectre du tétraphényl borate d'imidazolium (D_2)-1,3 deux vibrations γND intenses sont relevées à 540 et 522 cm^{-1}. L'étude d'un cristal mixte deutérié à 50 % montre que cet éclatement n'est pas dû à un effet de cristal.

L'analyse des spectres infrarouges de $SnCl_6^{--}$ et $(C_6H_5)_4$ B^- d'imidazolium nous permet de distinguer deux vibrations νNH et deux vibrations γNH et prouve l'existence de deux groupements NH différents. Pour expliquer leur présence, deux interprétations doivent être envisagées : soit les deux groupements NH du noyau imidazolium ont dans le cristal des environnements différents et forment des liaisons NH...X^- de longueurs différentes, soit ils proviennent de deux ions imidazoliums non cristallographiquement équivalents

dans la maille.

L'existence de deux types de molécules d'imidazole a déjà été montrée par diffraction des rayons X pour le complexe de l'imidazole avec le chlorure de zinc : $Zn(ImH)_2 Cl_2$ (65).

Nos résultats ne nous permettent pas de préciser davantage la structure des sels d'imidazolium, car, comme nous l'avons déjà signalé, à l'état solide, la symétrie de l'ion peut être inférieure à C_{2v}.

III - SELS DE METHYL 4 IMIDAZOLIUM -

Les spectres infrarouges des hexachlorostannates de $MImH^+$, $MImD^+$ (D_2)-1,3, $MImH^+$ (D_2)-2,5 et $MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5 sont représentés sur les figures 19 et 26. Les tétraphénylborates de $MImH^+$ bromo 4 imidazole et de leurs homologues N deutériés ont donné dans la région des vibrations de valence νNH, νND et de déformation νND les spectres de la figure 27. Les fréquences, les intensités relatives, les attributions sont groupées dans les tableaux XV, XVI et XXIII.

1°) Région 4000-1800 cm^{-1} :

L'analyse comparée des spectres infrarouges des hexachlorostannates de $MImH^+$, $MImH^+$ (D_2)-2,5, $MImD^+$ (D_2)-1,3 et $MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5 nous a permis d'identifier deux vibrations de valence νNH vers 3330 et 3270 cm^{-1} (fig. 19, tableaux XV et XVI). Sur le spectre des cristaux mixtes des sels hydrogénés et N deutériés, les vibrations νND sont observées entre 2500 et 2400 cm^{-1}, tandis que les bandes νNH sont vues aux mêmes fréquences que pour le composé hydrogéné pur (tableaux XV et XVI). Le dédoublement de la bande νNH n'est donc pas dû à l'effet de couplage intermoléculaire dans le cristal. L'apparition de la deuxième bande n'est pas due non plus à une combinaison dont l'intensité serait augmentée par résonance de Fermi car les spectres des hexachlorostannates de $MImH^+$ et des homologues deutériés sur les carbones imidazoliques présentent les mêmes absorptions alors que leurs spectres sont totalement différents dans les autres domaines de fréquences. Les vibrations νNH $(C_6H_5)_4 B^-$ de $MImH^+$ sont observées à des fréquences très proches. Lorsqu'on remplace le groupement méthyle par un atome de brome, les absorptions νNH sont modifiées à la fois en fréquence et en intensité. Ainsi les deux vibrations νNH du tétraphénylborate de bromo 4 imidazolium sont relevées à 3362 et 3228 cm^{-1}, la première étant très peu intense (fig. 27, tableau XV).

Les vibrations de valence νCH imidazoliques sont observées très intenses à 3175 et 3144 cm^{-1} sur le spectre du $SnCl_6^{--}$ $(MImH^+)_2$ (fig. 19, ta-

bleau XV). Dans le cas du $(C_6H_5)_4$ B^- $MImH^+$, elles sont à des fréquences proches, mais le massif νCH présente un aspect très différent.

Par deutériation sur les carbones ces absorptions se déplacent vers 2390 et 2340 cm^{-1} (fig. 19, tableau XV). Enfin, les vibrations de valence du groupement méthyle apparaissent très peu intenses vers 2970 et 2934 cm^{-1} (fig. 19, tableaux XV et XVI).

2°) Région 1800-1000 cm^{-1}

Les spectres entre 1800 et 1000 cm^{-1} des quatre hexachlorostannates de méthyl 4 imidazolium présentent de grandes ressemblances avec ceux des chlorhydrates déjà étudiés (fig. 26). Nous proposons donc l'interprétation présentée dans le tableau XXIII. Ainsi que nous l'avons vu, l'attribution des vibrations δNH des $Cℓ^-$ $MImH^+$ pose un problème puisque plusieurs absorptions disparaissent par N deutériation ; pour l'hexachlorostannate au contraire, elles sont localisées facilement à 1164 et 1146 cm^{-1}.

3°) Région 1000-400 cm^{-1} :

Dans ce domaine de fréquence sont attendues sept vibrations de noyau, deux vibrations de déformation γCH et deux vibrations de déformation γNH. Les vibrations planes de noyau R_6, R_7 et νCC sont observées à des fréquences proches de celles relevées sur les spectres des chlorhydrates. Par contre, les vibrations R_8 et R_9 de symétrie A'' ont des fréquences légèrement inférieures pour les deux ions $MImH^+$ et $MImH^+$ (D_2)-2,5 (fig. 26, tableau XXIII).

Les bandes intenses à 737 et 692 cm^{-1} sur le spectre du $SnCℓ_6^{--}$ $(MImH^+)_2$ sont attribuées aux vibrations γNH. Après deutériation sur l'azote elles sont observées à 550 et 523 cm^{-1} (fig. 26, tableau XXIII). Sur les spectres des tétraphénylborates de $MImH^+$ et de bromo 4 imidazolium ces vibrations γNH sont masquées par les absorptions intenses de l'anion, mais les vibrations correspondantes γND apparaissent à 527 et 514 cm^{-1} pour le dérivé méthylé et à 535 et 507 cm^{-1} pour le dérivé bromé.

Des deux vibrations γCH, une seule est vue vers 800 cm^{-1} sur les spectres des deux sels $SnCℓ_6^{--}$ $(MImH^+)_2$ et $SnCℓ_6^{--}$ $|(MImD^+$ (D_2)-1,3)$|_2$. Par deutériation sur les atomes de carbones, on retrouve le même phénomène de couplage des vibrations de noyau et de déformation γCD déjà noté sur les spectres de la molécule non protonée et de son chlorhydrate (fig. 26, tableau XXIII).

Tableau XIX - Spectres infrarouges (4000-1700 cm^{-1}) des hexachlorostannates, hexachloroantimoniates et tétraphényl borates de méthyl 1 imidazolium et méthyl 1 imidazolium (D)-3.

Méthyl 1 imidazolium				Méthyl 1 imidazolium (D)-3			
$(C_6H_5)_4 B^-$*	$Sn Cl_6^{--}$	$Sb Cl_6^-$	Attribution	$(C_6H_5)_4 B^-$*	$Sn Cl_6^{--}$	$Sb Cl_6^-$	Attribution
		3372 TF				3372 f	
3286 TF			νNH	3285 tf			
	3260 TF				3260 f		
	3220 ep				3220 f		
3174 f	3164 ep	3161 TF		3169 m		3160 TF	
3159 m		3153 TF	νCH	3155 m	3152 ep	3150 TF	νCH
3140 ep	3140 TF	3140 TF		3144 m	3136 TF	3132 ep	
	3130 TF				3128 TF		
3125 m				3120 f			
		3112 m					
	3097 F				3080 F	3005 F	
	3064 f	3068 F				3060 ep	
	3005 f	3013 F					
		2970 ep					
	2960 m	2957 m			2965 f		
	2860 m	2860 m					
						2660 m	
						2620 m	
						2515 TF	
				2490 tf			
				2464 TF		2470 ep	
				2455 TF	2450 TF		νND
					2434 TF		
				2400 tf		2400 tf	
					2392 ep		

*Nous n'avons pas porté les absorptions dues à l'ion $(C_6H_5)_4B^-$

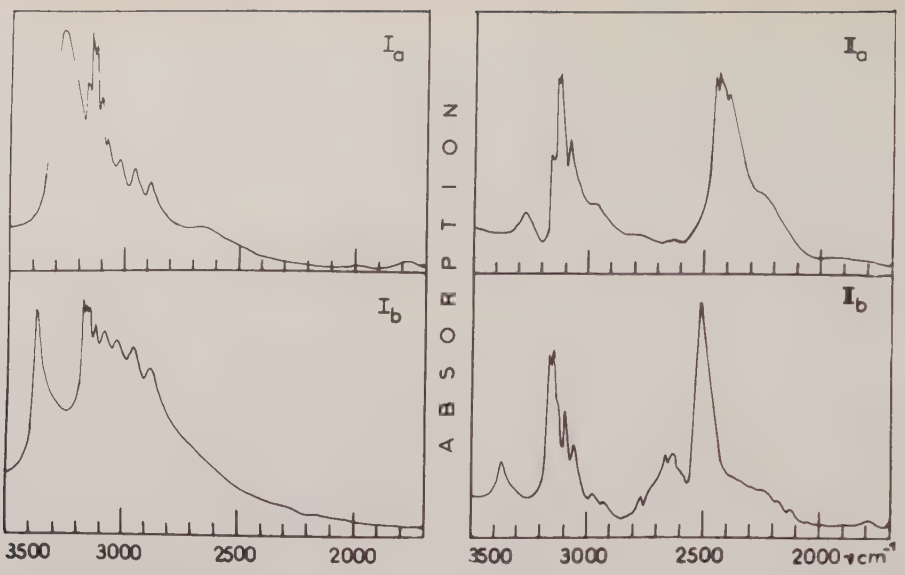


fig. 23 - Spectres infrarouges des Ia $SnCl_6^{--}$ $(M\ 1ImH^+)_2$; Ib) $SbCl_6^-$ $M\ 1ImH^+$ et IIa, IIb de leurs homologues ^6N deutériés à l'état solide.

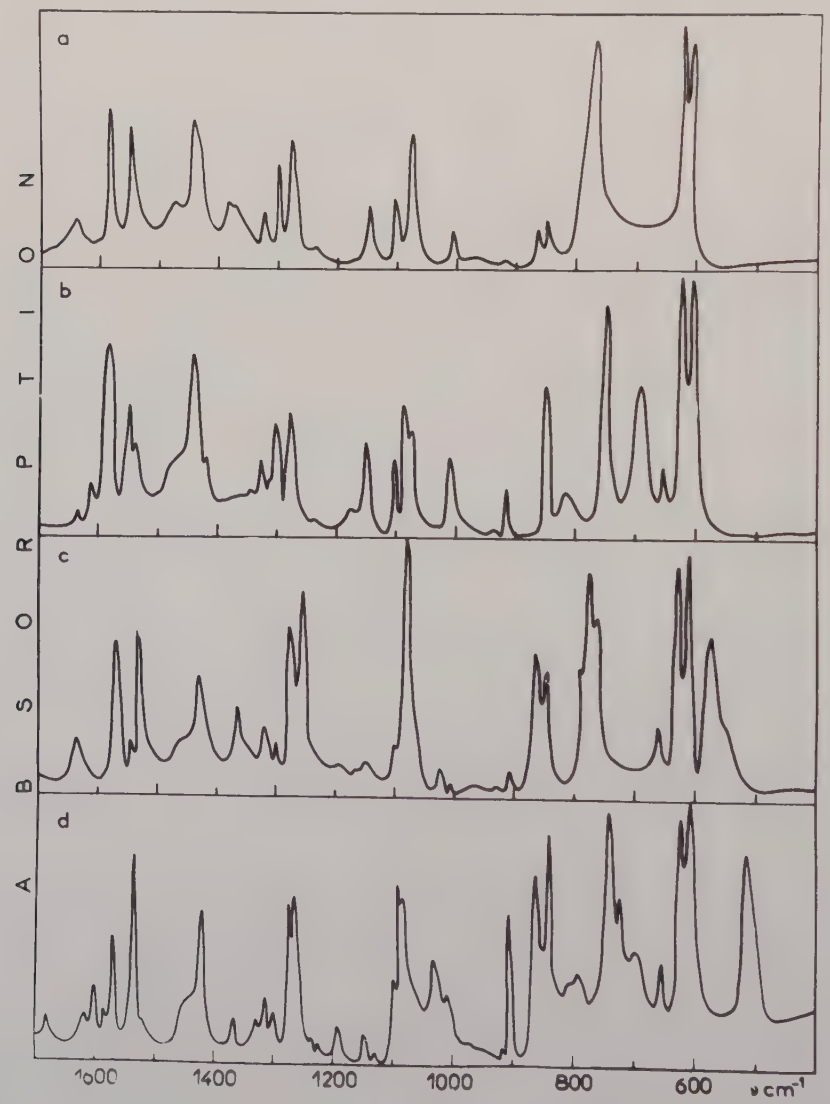


fig. 24 - Spectres infrarouges des hexachlorostannates de a) $M\ 1ImH^+$, c) $M\ 1ImD^+$ (D)-3 et des hexachloro antimoniates de b) $M\ 1ImH^+$, d) $M\ 1ImD^+$ (D)-3 à l'état solide.

Tableau XX - Spectres infrarouges (1700-500 cm^{-1}) des hexachlorostannates et hexachloro-antimoniates de méthyl 1 imidazolium et méthyl 1 imidazolium (D)-3.

Méthyl 1 imidazolium			Méthyl 1 imidazolium (D)-3		
$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	Attribution	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	Attribution
				1680 f	
1630 m	1635 f		1635 m	1630 f	
	1605 f			1605 f	
1580 TF	1585 TF	R_1			
			1574 TF	1576 TF	R_1
1542 TF	1552 TF	R_2			
	1540 ep		1522 TF	1538 TF	R_2
1460 m	1450 m		1455 m		
1432 TF	1437 TF	δCH_3	1430 TF		δCH_3 +
	1424 ep			1424 ep	
		+ R_3		1400 tf	R_3 + 1
1373 m					
1365 ep	1370 tf	+ R_4	1368 m		+ R_4
1320 m	1326 m		1315 m	1320 m	
1296 F	1300 F	R_5 + νC-N			
1276 TF	1278 TF	δCH	1275 TF	1275 TF	δCH
			1260 TF	1268 TF	R_5 + νC-N
				1260 ep	
1240 tf	1240 tf		1240 tf	1240 tf	
			1200 tf	1193 m	
	1170 m				
1148 ep	1152 F	δNH			
1142 F					
1100 F	1105 F	δCH	1100 m	1105 ep	δCH
				1092 TF	
	1084 TF		1080 TF	1084 TF	δCH
1070 TF	1075 TF	δCH			
			1025 F	1028 F	ρCH_3
1005 m	1010 F	ρCH_3			
	935 f				
915 f	916 m	R_7			
			902 m	906 TF	R_7
862 m			858 TF	862 TF	δND
846 m	847 TF		842 TF	844 TF	γCH
	810 m				
780 ep		γCH	786 ep		
770 TF			772 TF		γCH
			764 ep		
	746 TF			746 TF	γCH
				728 ep	
	694 TF	γNH			
	660 m	νC-N + R_5	656 m	660 m	νCN + R_5
627 TF	625 TF	R_8	629 TF	626 TF	R_8
620 TF	613 TF	R_9	619 TF	614 TF	R_9
			572 TF		γND
				516 TF	

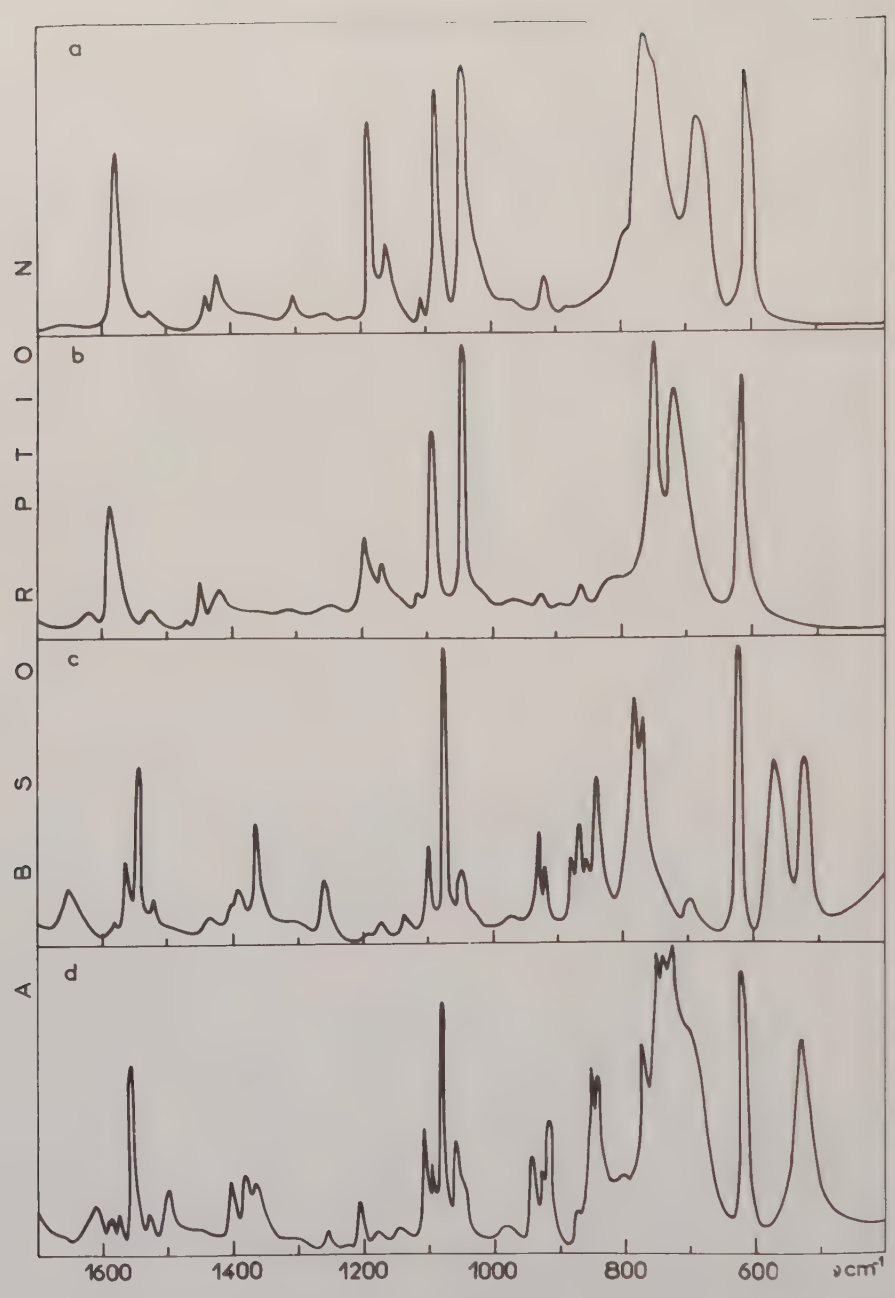


fig. 25 - Spectres infrarouges des hexachlorostannates de a) ImH^+, c) ImD^+ (D_2)-1,3 et hexachloro antimoniates de b) ImH^+, d) ImD^+ (D_2)-1,3 à l'état solide.

Tableau XXI - Spectres infrarouges (4000-2000 cm^{-1}) des hexachlorostannates, hexachloroantimoniates et tétraphénylborates d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3.

Imidazolium			Imidazolium (D_2)-1,3			Attribution
$(C_6H_5)_4 B^-$*	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	$(C_6H_5)_4 B^-$*	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	
		3348 F			3350 f	νNH
	3325 ep			3330 tf		
3276 ep	3280 F		3275 tf	3280 tf		
3248 TF			3250 tf			
3178 m		3180 m	3172 m		3172 ep	νCH
	3168 m					
		3160 m		3159 m	3158 TF	
3153 TF		3155 F	3153 F			
3143 ep	3140 F	3150 F	3150 F	3138 TF	3143 ep	
	3132 F			3130 TF		
3124 tf			3120 tf			
	3105 ep			3072 f		
				3060 f		
	3035 tf					
	2990 tf	2990 tf				
		2970 tf				
		2925 tf				
		2850 tf			2575 ep	νND
			2500 tf	2502 tf	2507 TF	
					2486 TF	
				2470 ep	2470 ep	
			2460 ep	2450 TF	2455 ep	
			2435 TF	2435 ep		
			2428 TF			
			2407 m	2405 ep		

*Nous n'avons pas porté les absorptions de l'ion tétraphénylborate.

Tableau XXII - Spectres infrarouges (1800-500 cm^{-1}) des hexachlorostannates et hexachloroantimoniates d'imidazolium et d'imidazolium (D_2)-1,3.

Imidazolium			Imidazolium (D_2)-1,3		
$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	Attribution	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^-$	Attribution
			1740 f		
			1650 f		
1580 TF	1585 TF	R_1	1564 f		
			1545 TF	1550 TF	R_1
1530 f	1525 f	R_2	1520 f	1523 f	R_2
1440 m	1448 m	R_3	1435 f	1495 m	
1422 m	1420 m	R_4			
			1400 ep	1400 m	R_3
			1390 m		
				1375 m	
			1365 F	1362 m	R_4
1245 tf	1233 tf	δCH	1260 F	1263 f	δCH
1190 TF	1193 m	R_5	1190 tf	1200 f	
1163 m	1168 m	δNH	1175 tf	1175 tf	
			1140 f	1145 f	R_5
1107 f	1110 f	δNH		1105 F	
1086 TF	1092 F	δCH	1100 m	1100 F	δCH
			1076 TF	1080 TF	δCH
1046 TF	1045 TF	δCH	1052 tf	1053 f	
			930 m	933 m	R_6
920 m	923 f	R_6	920 m	920 ep	
				914 F	R_7
884 f		R_7	877 m	870 ep	
	862 f		867 F	850 F	δND
			854 f		
			840 F	840 F	δND
800 tf	800 tf	γCH		800 f	
			780 TF		
768 TF		γCH	766 TF	765 ep	
	748 TF	γCH		747 TF	γCH
	720 TF			730 TF	
692 TF		γNH		718 TF	
			700 tf		
				653 tf	
620 TF	615 TF	R_8	621 TF	617 TF	R_8
			566 TF		γND
			520 TF	525 m	γND

Tableau XXIII - Spectres infrarouges (1700-400 cm^{-1}) des hexachlorostannates de méthyl 4 imidazolium, méthyl 4 imidazolium (D_2)-1,3 méthyl 4 imidazolium (D_2)-2,5 et méthyl 4 imidazolium (D_4)-1,2,3,5.

MIm H^+	MIm $D^+(D_2)1,3$	Attribution	MIm $H^+(D_2)$	MIm D^+ (D_4)	Attribution
1655 f			1605 TF		
				1582 TF	R_1
1622 TF					
1603 ep	1605 F	R_1		1490 TF	R_2
1526 m	1520 m	R_2	1455 ep		
1480 ep			1450 F	1448 F	δCH_3
1472 m				1437 F	δCH_3
1453 F	1450 m	δCH_3		1415 tf	
1439 ep			1395 ep		
1421 f			1384 m	1388 F	δCH_3
1407 m	1407 m	R_3			
1387 F	1385 m	δCH_3		1374 TF	R_3
1310 tf	1364 m	R_4	1310 tf		
1279 TF		$R_5 + \nu CC$	1264 m	1260 m	R_4
1269 tf			1255 m		
1263 TF	1255 F	δCH		1212 m	$R_5 + \nu CC$
1235 ep			1147 TF		δNH
	1226 TF	$R_5 + \nu CC$		1075 F	ρCH_3
			1045 m	1045 m	ρCH_3
			1020 ep	1015 F	
1164 TF	1160 tf	δNH	998 TF		R_6
			975 tf		
1146 TF	1145 tf	δNH	933 TF	927 F	R_7
1076 TF	1095 TF	δCH	895 tf	888 tf	δCD
1043 m	1040 m	ρCH_3	875 f		
	1015 m	R_6		857 TF	δND
1000 m				818 m	δND
968 F	980 m	ρCH_3			
			783 ep		
			770 TF	775 m	δCD
928 F	920 f	R_7	712 ep	738 f	γCD
857 tf	860 tf		700 TF	700 f	γNH
	845 TF	δND	680 F	685 TF	γCD
798 TF	800 TF	γCH			
737 TF		γNH			
692 TF		γNH	646 F	640 m	$\nu CC + R_5$
655 m	648 m	$\nu CC + R_5$			
			560 F	560 m	R_8
633 m	637 m	R_8		547 F	γND
614 TF	617 TF	R_9			
	575 ep		525 TF	525 F	R_9
	550 F	γND		515 F	γND
	523 TF	γND			

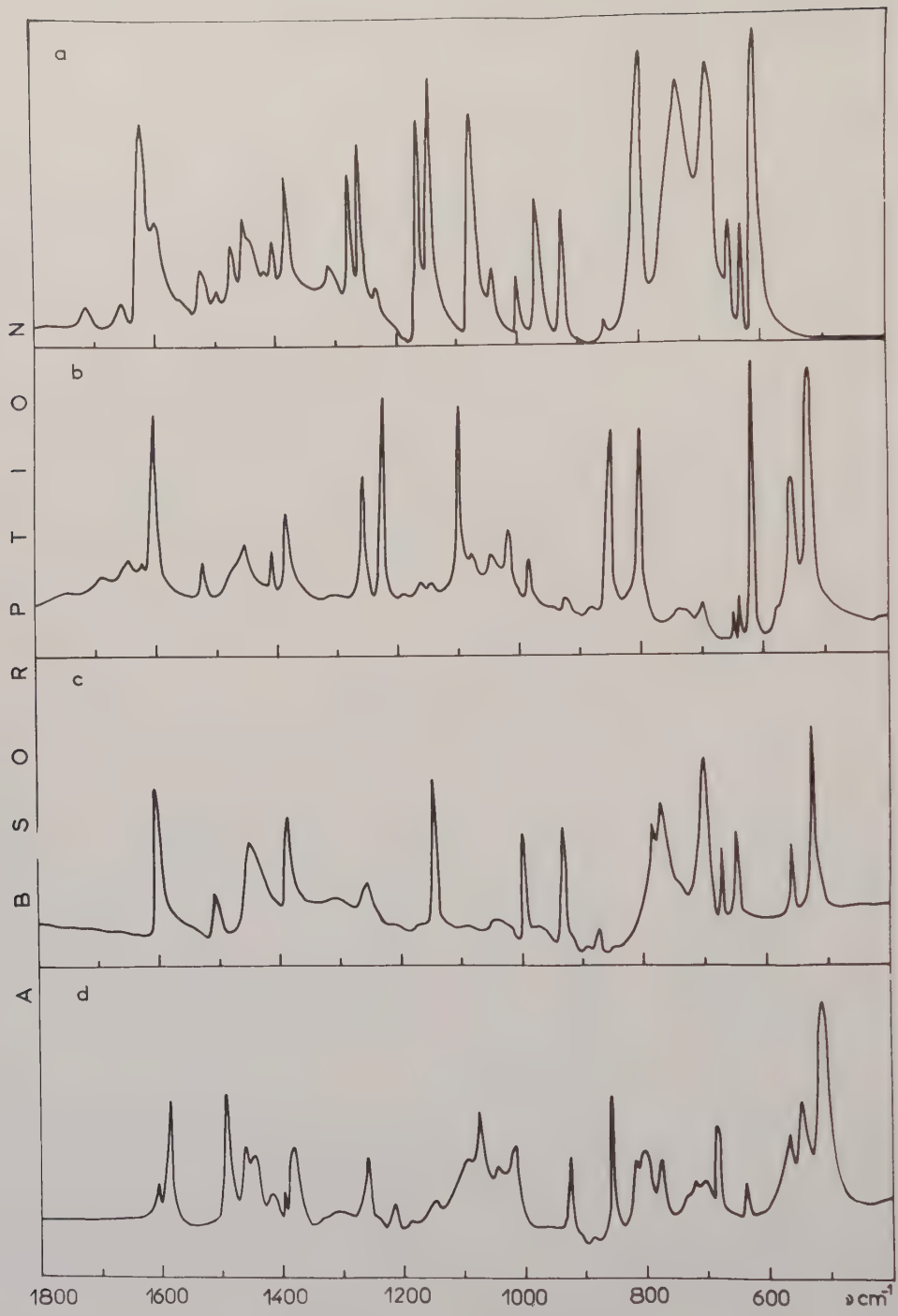


fig. 26 - Spectres infrarouges des hexachlorostannates de a) $MImH^+$; b) $MImD^+$ (D_2)-1,3 ; c) $MImH^+$ (D_2)-2,5 ; d) $MIm\ D^+$ (D_4)-1,2,3,5 à l'état solide.

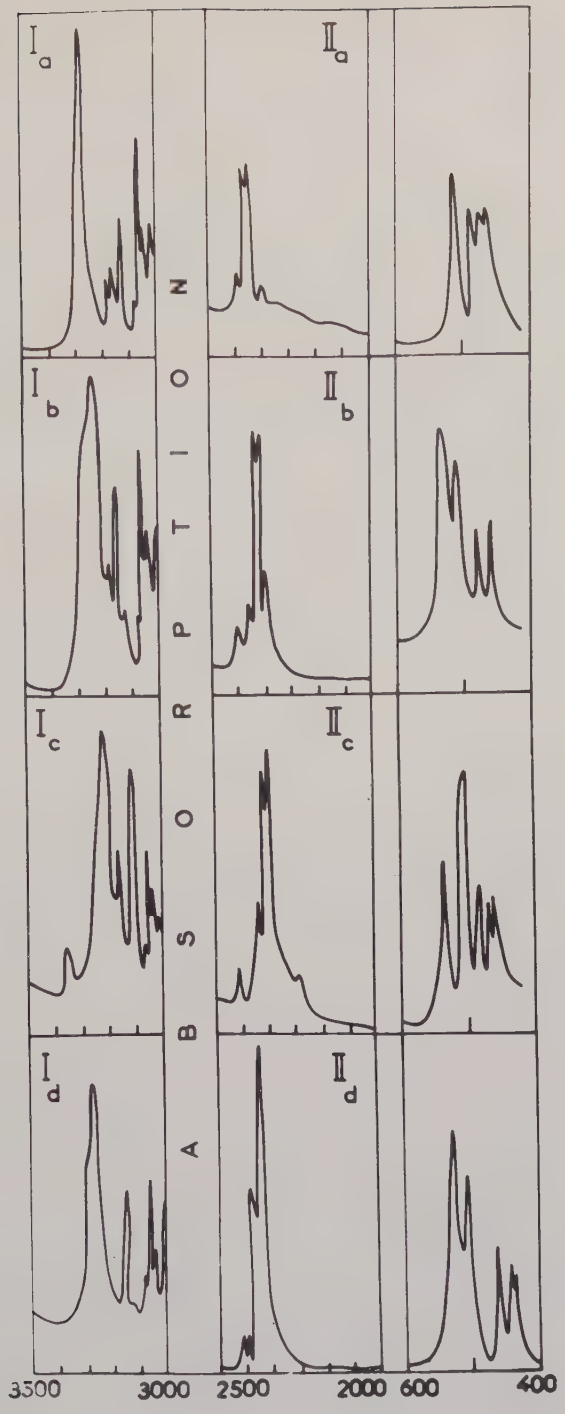


fig. 27 - Spectres infrarouges des tétraphénylborates Ia) de M 1ImH$^+$; Ib) de ImH$^+$; Ic) de bromo 4 ImH$^+$; Id) MImH$^+$ et IIa, IIb, IIc, IId de leurs homologues N deutériés à l'état solide.

CHAPITRE IV

SPECTRE DE VIBRATION DE L'ION IMIDAZOLATE

Par protonation de l'imidazole et de quelques uns de ses dérivés, nous avons constaté des changements systématiques de certaines fréquences. Dans le but de suivre l'évolution de ces fréquences par déprotonation, nous avons effectué une analyse vibrationnelle rapide de l'ion imidazolate. Les spectres infrarouges et Raman des sels de sodium et de potassium de l'imidazole sont représentés sur la figure 28 ; les fréquences, les intensités relatives et les attributions proposées sont groupées dans le tableau XXIV.

L'ion imidazolate possédant à l'état isolé la symétrie C_{2v}, nous avons utilisé comme critères d'attribution des bandes aux différentes classes de symétrie, d'une part la comparaison des spectres infrarouges et Raman et d'autre part la polarisation des raies Raman de l'imidazole en solution dans la soude.

Le spectre Raman présente dans la région des vibrations de valence νCH trois raies à 3144, 3111 et 3085 cm^{-1} ; les deux premières, polarisées, sont attribuées aux deux vibrations de symétrie A_1.

Dans la gamme de fréquences 1600-1000 cm^{-1}, on prévoit cinq vibrations de noyau (3 A_1 + 2 B_1) et trois vibrations de déformation δCH(1 A_1 + 2 B_1). Les raies Raman polarisées observées à 1457, 1330 et 1143 cm^{-1} sont attribuées à trois vibrations de noyau A_1 et celle située à 1247 cm^{-1} à la vibration δCH (A_1). Les deux autres vibrations de noyau sont relevées sur le spectre Raman à 1472 et 1307 cm^{-1}, et les deux vibrations δCH à 1100 et 1080 cm^{-1}.

Quatre vibrations de noyau sont attendues dans la région 1000-660 cm^{-1} (1 A_1 + 1 B_1 + 1 A_2 + 1 B_2). La comparaison des spectres infrarouges et Raman permet de faire l'attribution suivante : 942 cm^{-1} (A_1) ; 930 cm^{-1} (B_1) ; 687 cm^{-1} (B_2) ; 661 cm^{-1} (A_2). Enfin deux vibrations de déformation hors du plan δCH sont observées sur le spectre infrarouge vers 830 et 750 cm^{-1}.

Notons que selon la méthode de préparation de l'imidazolate de sodium (cf. appendice II), les spectres infrarouges de l'état solide présentent des différences (fig. 28).

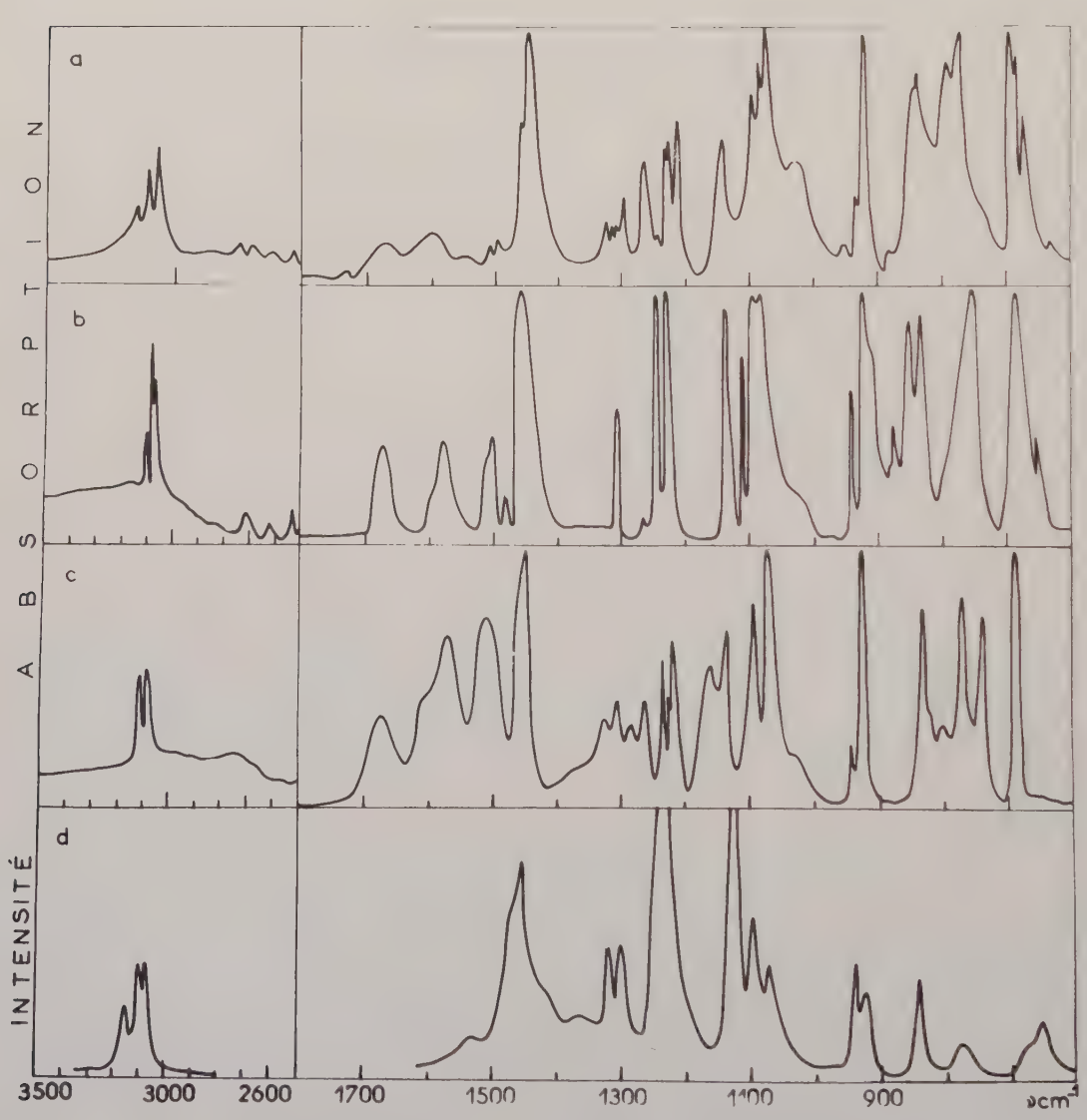


fig. 28 - Spectres infrarouges (a,b,c) et Raman (d) de a) l'imidazolate de potassium à l'état solide ; de l'imidazolate de sodium (b,c) à l'état solide b) préparé à partir d'une solution aqueuse, c) préparé dans l'ammoniac liquide, d) en solution aqueuse.

Tableau XXIV - Spectres infrarouges et Raman des Imidazolates de sodium et de potassium.

Potassium	Imidazolate de Sodium				
Solide	Solide IR		Solution aqueuse		Attribution
IR	I*	II*	IR	R	
3140 ep				3144 P	A_1 νCH (4,5)
3100 m	3105 m	3104 m		3111 P	A_1 νCH (2)
	3078 m	3084 F		3085	
3070 F		3076 ep			B_1 νCH(4,5)
1670 f	1675 m	1675 m			
1600 f	1600 ep	1600 ep			
	1570 F	1585 m			
1505 f	1507 TF	1507 m	1544	1537 f	
1485 f		1480 ep		1472 ep	B_1 R_1
1450 TF	1452 TF	1460 TF	1458	1457 F P	A_1 R_2
		1433 ep		1426 ep	
			1404		
	1320 f		1326 f	1330 m P	A_1 R_3
1298 m	1305 f	1311 m	1305	1307 m	B_1 R_4
1263 F	1260 m	1260 tf	1258	1255 ep P	}
1235 F	1236 F	1247 TF	1245	1247 TF P	} A_1 δCH
1230 F	1227 ep	1230 TF			
1218 F	1220 F	1222 ep	1225		
	1160 F				
1143 F	1138 F	1137 TF	1142	1143 TF P	A_1 R_5
1095 ep	1097 F	1110 F	1095	1100 m	B_1 δCH
1090 ep		1088 TF			
1080 TF	1072 TF	1082 TF	1080	1080 m	B_1 δCH
1025 ep	1030 ep	1030 ep			
950 f	940 tf	946 F	942	942 m P	A_1 R_6
930 ep	929 TF		928	930 ep	B_1 R_7
925 TF	918 ep	922 TF			
		874 m			
850 ep		850 F			
840 F	834 TF	833 F	840	847 m	B_2 γCH
	823 ep				
790 ep					
770 TF	770 TF			773 f	
	741 TF	752 TF			B_2 γCH
695 TF	686 TF	686 TF		687 f	B_2 R_8
690 ep					
675 ep					
	657 ep			661 f	A_2 R_9

I* Echantillon préparé en solution dans l'ammoniac liquide,

II* en solution aqueuse (cf. appendice II).

CHAPITRE V

-:-:-:-:-:-

INFLUENCE DE LA PROTONATION SUR LES SPECTRES DE L'IMIDAZOLE ET DE SES DERIVES

Les vibrations analogues des différents cations examinés étant généralement parturbées dans le même sens, nous ne discuterons que des modifications subies par l'imidazole.

Les tableaux XXV et XXVI présentent les variations de fréquences de quelques vibrations fondamentales de l'imidazole et de l'imidazole (D)-1 par addition d'un proton ou d'un deuton.

Outre les fréquences νNH et γNH que nous examinerons dans le chapitre suivant, les fréquences les plus sensibles au transfert du proton sont celles des vibrations de valence des groupements CH imidazoliques et celles de certaines vibrations de squelette.

La signification des tableaux XXV et XXVI doit cependant être précisée. Les vibrations de noyau de l'imidazole, de son acide et de sa base conjugués ont été désignées par les symboles R_1 à R_9 dans l'ordre décroissant des fréquences. Les formes de ces vibrations ne sont pas connues ; seul un calcul de coordonnées normales pourrait les donner. Par addition ou soustraction d'un proton au noyau imidazole, la symétrie est augmentée ($C_s \rightarrow C_{2v}$), il en résulte qu'une vibration de noyau de l'imidazole de symétrie A' par exemple, prend dans le cas de ses ions la symétrie A_1 ou B_1 et est alors caractérisée par un facteur de dépolarisation différent. Cependant toute notre analyse ayant été effectuée dans l'approximation des vibrations de groupe on peut considérer que les tableaux XXV et XXVI donnent le sens de variation des fréquences.

Pour les chlorhydrates en solution aqueuse et pour les sels formés avec des ions volumineux les fréquences des vibrations νCH sont supérieures à celles de la base ; ces vibrations sont donc sensibles à la protonation, mais leur fréquence dépend de l'anion associé à l'ion imidazolium. Les valeurs

Tableau XXV - Variation de quelques fréquences fondamentales de l'imidazole par addition d'un proton.

Vibration	IMIDAZOLE Solide	CHLORHYDRATES Solide	CHLORHYDRATES Solution*	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^{-}$
νCH	3145	- 10	+ 24	+ 23	+ 35
νCH	3125	0	+ 22	+ 15	+ 35
νCH	3125	0	+ 16	+ 7	+ 28
R_1	1541	+ 37	+ 54	+ 39	+ 44
R_2	1485	+ 50	+ 47	+ 45	+ 40
R_3	1448	- 6	+ 20	- 8	0
R_4	1324	+ 84	+ 84	+ 98	+ 96
R_5	1142	+ 63	+ 78	+ 48	+ 51
R_6	936	- 24	- 20	- 16	- 13
R_9	620	+ 5	+ 13	0	- 5
δNH	1242	- 60 -120	+ 26 - 30	- 79 -135	- 74 -132
δCH	1262	- 2	- 10	- 17	- 29
δCH	1099	- 8	+ 8	- 13	- 7
δCH	1055	- 55	- 9	- 9	- 10

* Ecarts avec les fréquences Raman de l'imidazole en solution aqueuse.

Tableau XXVI - Variations de quelques fréquences fondamentales de l'imidazole (D)-1 par addition d'un deuton.

Vibration	IMIDAZOLE D-1 Solide	CHLORHYDRATES Solide	CHLORHYDRATES Solution*	$SnCl_6^{--}$	$SbCl_6^{-}$
νCH	3140	- 5	+ 21	+ 19	+ 32
νCH	3120	0	+ 20	+ 18	+ 38
R_1	1495	+ 47	+ 41	+ 50	+ 55
R_2	1470	+ 45	+ 42	+ 50	+ 53
R_5	1133	+ 2	- 6	+ 7	+ 12
R_6	960	- 28	- 14	- 30	- 27
R_7	875	+ 8		+ 45	+ 39
R_9	615	+ 10	+ 4	+ 6	+ 2
δND	914	- 56 - 79		- 47 - 74	- 64 - 74
δCH	1240	+ 20	+ 18	+ 20	+ 23
δCH	1101	+ 5	+ 7	- 1	- 1
δCH	1060	+ 18	+ 26	+ 16	+ 20

les plus élevées sont observées pour l'hexachloroantimoniate puis pour le chlorhydrate d'imidazolium en solution aqueuse (tableaux XXV et XXVI). Ainsi, si la protonation tend à faire monter les fréquences des vibrations νCH, l'effet intermoléculaire, au contraire tend à les abaisser. Nous pensons que les écarts importants entre les fréquences des $Cℓ^-$ ImH^+ et $Cℓ^-$ $MImH^+$ à l'état solide et en solution aqueuse sont dus à des interactions du type liaison hydrogène des groupements CH avec la base $Cℓ^-$. Signalons que, dans la structure du dichlorhydrate d'histamine, des longueurs C...$Cℓ^-$ de 3,39 Å et 3,56 Å ont été mesurées (84), longueurs qui sont très courtes si l'atome d'hydrogène est aligné avec le carbone et le chlore.

En outre, nous constatons que les vibrations de noyau R_1, R_2, R_4 et R_5 de l'imidazole sont très perturbées par addition d'un proton : leurs fréquences s'élèvent de 40 à 100 cm^{-1} (tableau XXV). Les autres vibrations subissent des glissements moindres. Contrairement aux fréquences des vibrations νCH, celles des vibrations du noyau sont peu influencées par l'environnement et l'état physique du sel.

Pour interpréter ces variations de fréquences, nous devons faire intervenir deux phénomènes : d'une part la modification électronique du cycle, mais aussi l'introduction d'un nouveau vibrateur qui provoque des couplages importants. Nous avons en effet déjà signalé que, par remplacement du groupement NH par ND, les fréquences des vibrations de noyau R_1, R_3 et R_5 descendent de 40 à 60 cm^{-1}.

Cependant, si nous comparons les spectres de l'imidazole (D)-1 et du chlorhydrate d'imidazolium (D_2)-1,3, composés pour lesquels les couplages des vibrations de noyau avec les vibrations de déformation δND sont faibles, nous remarquons que les interactions entre vibrations ne suffisent pas à expliquer tous les déplacements puisque des écarts aussi grands que pour les molécules hydrogénées sont encore observés pour les vibrations R_1 et R_2 par exemple (tableau XXVI). Par contre, en ce qui concerne la vibration R_5, la deutériation montre que le couplage vibrationnel est en grande partie responsable de l'élévation de sa fréquence dans le composé hydrogéné.

Nous avons essayé de voir si les variations de fréquences que nous observons sont en accord avec les prévisions théoriques que l'on peut faire à partir des données des densités électroniques. Récemment des calculs de densités électroniques de molécules hétérocycliques contenant des atomes d'azote ont été effectués en particulier pour l'imidazole, sa base et son acide conjugués, en tenant compte à la fois des systèmes d'électrons σ et π (82).

Ainsi que le montre PUGMIRE (82) les différentes méthodes de calcul conduisent à des résultats différents ; on observe même par addition successive de protons à la base conjuguée puis à l'imidazole une variation en sens inverse de la densité électronique sur les atomes de carbone.

L'élévation des fréquences des vibrations νCH quand on passe du sel de sodium à l'imidazole et à son chlorhydrate ne peut donc pas être reliée directement aux variations de densité électronique.

Le transfert d'un proton à l'imidazole entraîne le changement de l'état d'hybridation de l'atome d'azote en même temps qu'une modification des systèmes d'électrons σ et π des liaisons formant le cycle. La protonation et la déprotonation doivent donc provoquer des variations des constantes de force des liaisons CC et CN. Les fréquences des vibrations de noyau de l'imidazole déprotoné sont inférieures à celles de l'imidazole, elles-mêmes inférieures à celles de l'ion imidazolium.

Il apparaît, comme on pouvait le prévoir, à partir des calculs théoriques de densités électroniques que les vibrations de noyau sont très sensibles à l'état de protonation de l'imidazole. La montée de ces fréquences c'est-à-dire l'augmentation des valeurs des constantes de force des liaisons CC et CN, traduit un renforcement de ces liaisons. Cependant, nous ne pouvons pas relier ces variations de constantes de force plus précisément aux modifications des charges σ ou π .

Notons que par complexation de l'imidazole avec les halogénures de zinc ou de cuivre, PERCHARD et NOVAK observent également une élévation de certaines fréquences du noyau imidazolique (78). Mais cet effet de coordination est beaucoup moins important que l'effet de transfert de proton.

CHAPITRE VI

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DE LA LIAISON HYDROGENE $NH...X^-$

Les sels d'imidazolium contiennent une liaison hydrogène de type $A^-...HB^+$ dans laquelle le proton est transféré du côté de la base B.

Notre étude des ions imidazolium, méthyl 1 imidazolium et méthyl 4 imidazolium en présence de différents anions, nous permet de mettre en évidence des liaisons $A^-...HB^+$ de forces différentes. Nous allons examiner les vibrations fondamentales du groupement NH des sels d'imidazolium, puis nous discuterons de la force de la liaison $NH...Cl^-$ et de la structure de la bande de valence νNH des chlorhydrates d'imidazolium.

I - VIBRATIONS DU GROUPEMENT NH -

1°) Vibration de valence :

La seule possibilité d'obtenir le groupement NH libre est de former un sel d'imidazolium dans lequel l'anion est suffisamment volumineux pour que la gêne stérique et la dispersion de la charge sur un plus grand volume empêchent la formation de liaison hydrogène.

Récemment les structures cristallines des sels PF_6^-, SbF_6^- et AsF_6^- de pyridinium ont été déterminées (19) ; aucune liaison hydrogène n'a été trouvée pour ces trois sels.

La fréquence νNH la plus élevée, 3372 cm^{-1}, a été observée pour l'hexachloroantimoniate de méthyl 1 imidazolium. Dans les sels d'imidazolium, méthyl 1 imidazolium et méthyl 4 imidazolium formés avec des anions volumineux tels que $SbCl_6^-$, $SnCl_6^{--}$, $(C_6H_5)_4B^-$ ou ClO_4^-, les fréquences νNH sont comprises entre 3372 et 3200 cm^{-1} et correspondent à des groupements NH très faiblement associés par liaison $NH...X^-$.

Par contre, les chlorhydrates d'imidazolium à l'état solide présentent des liaisons hydrogène fortes, les fréquences νNH s'abaissent vers

2750 cm^{-1} environ (fig. 17).

Les caractéristiques spectroscopiques les plus importantes de la liaison hydrogène sont, outre le déplacement de la bande de vibration νAH, son élargissement et l'augmentation de son intensité intégrée. HUGGINS et PIMENTEL ont trouvé une relation linéaire entre la demi-largeur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ et l'abaissement de fréquence $\Delta\nu$ (50).

Sur le spectre du perchlorate de méthyl 1 imidazolium, la bande νNH à 3300 cm^{-1} présente une demi-largeur, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 100 cm^{-1} beaucoup plus forte que celle du tétraphénylborate $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 20 cm^{-1}, bien que la fréquence νNH de ce dernier soit plus basse (3286 cm^{-1}). Il en est de même pour les sels de l'imidazole et du méthyl 4 imidazole que nous avons étudiés. Aucune relation du type de celle proposée par HUGGINS et PIMENTEL n'est observée (50).

Nous pensons que l'élargissement de la bande νNH des sels d'imidazolium formés avec les gros anions ne résulte pas des propriétés de la liaison hydrogène NH...X^- mais est plutôt un problème propre aux cristaux : il provient de l'interaction avec le milieu et des environnements différents du cation imidazolium selon l'anion.

Les observations que nous venons de faire concernant les largeurs de bandes des vibrations de valence νNH semblent générales ; en effet, CHEVALIER et SANDORFY dans le cas du tétraphénylborate d'anilinium, observent des bandes νNH_3 très fines ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 12 cm^{-1}) alors que pour le sel de l'acide perchlorique, ces bandes, relevées dans le même domaine de fréquence, sont larges (14). De même COOK constate que la demi-largeur de la bande νNH de divers sels de pyridinium varie de 68 à 95 cm^{-1} bien que leurs fréquences soient très proches (16).

Par contre, le déplacement, l'élargissement et l'augmentation d'intensité de la bande de νNH des chlorhydrates d'imidazolium s'expliquent par formation de liaisons hydrogène NH...$C\ell^-$. La forte intensité νNH résulte de la variation de polarité de la liaison pendant la vibration. Nous discuterons de la structure de ce massif dans le paragraphe III.

2°) Vibrations de déformation δNH et γNH :

Les vibrations de déformation δNH et γNH de l'ion imidazolium se comportent de façon analogue à celles de l'imidazole.

Les vibrations δNH sont les plus souvent couplées avec des vibrations de noyau et leurs positions sont peu sensibles à la force de l'association.

Les fréquences des vibrations γNH en opposition subissent des déplacements assez importants par formation de liaison hydrogène. Ainsi les vibrations γNH des hexachloroantimoniate et chlorhydrate d'imidazolium donnent lieu à des bandes situées respectivement à 720 et 820 cm^{-1} ; leur demi-largeur est pratiquement égale, contrairement à celle des bandes νNH (fig. 18, 25).

De plus, nous devons noter que, à la différence de la vibration γNH de l'imidazole qui est pure, les vibrations γNH de certains sels d'imidazolium sont couplées avec d'autres vibrations de déformation hors du plan.

II - FORCE DE LA LIAISON NH...Cl^- -

A notre connaissance aucune structure cristalline des composés examinés n'a été déterminée. Nous pensons que la liaison hydrogène NH...Cl^- des chlorhydrates d'imidazolium étudiés est moyennement forte car le déplacement relatif de la fréquence νNH du chlorhydrate d'imidazolium

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{libre} - \nu_{associée}}{\nu_{libre}} = 15\ \%$$

est voisin de celui observé pour l'imidazole autoassocié. Pour calculer ce déplacement, nous avons utilisé comme fréquence νNH libre la valeur observée pour l'hexachloroantimoniate d'imidazolium.

La liaison hydrogène NH...Cl^- des chlorhydrates d'imidazolium est certainement moins forte que celle du chlorhydrate de pyridinium ; en effet la fréquence νNH de ce dernier composé est plus basse que celle du chlorhydrate d'imidazolium. COOK la place à 2439 cm^{-1} (16), résultat indiquant une liaison hydrogène NH...Cl^- très forte ($\Delta\nu \simeq 25\ \%$) c'est-à-dire correspondant à une longueur N...Cl^- très courte. Cette longueur, évaluée par RERAT (83) à 2,95 Å par diffraction des rayons X, est très inférieure à celles mesurées par exemple pour le dichlorhydrate d'histamine (3,08 et 3,10 Å) (84). Ces dernières distances NH...Cl^- sont voisines de celles que l'on observe dans d'autres chlorhydrates de bases aromatiques (25).

En outre, on peut remarquer que lorsqu'on considère la série des cations : N méthyl imidazolium, pyridinium, caféinium, associés à un même anion, la fréquence νNH est toujours plus basse pour la caféine que pour la pyridine et enfin que pour le méthyl 1 imidazole. Il semble que ces fréquences suivent l'ordre inverse des pKa comme cela est indiqué sur le tableau suivant :

anion \ cation	Méthyl 1 imidazole	Pyridine (16)	Caféine (18)
Cl^-	2800	2439	2265
$SnCl_6^{--}$	3260	3260-3240	-
ClO_4^-	3300	3268	3140
$SbCl_6^-$	3372	3300	3000
pKa (51)	7,33	5,23	< 1

Signalons que la molécule de caféine contient le noyau imidazole N méthylé.

III - INTERPRETATION DU MASSIF νNH DU CHLORHYDRATE D'IMIDAZOLIUM -

Le massif de valence νNH du chlorhydrate d'imidazolium est semblable à ceux déjà observés dans les chlorhydrates d'amines aliphatiques ou aromatiques (11). Cette absorption νNH est également comparable à celle de l'imidazole à l'état condensé. La présence des bandes multiples dans les sels d'amine a été discutée. Les hypothèses les plus souvent admises sont celles que nous avons déjà énoncées pour interpréter le massif νNH de l'imidazole autoassocié (1ère partie, chapitre III). Les hypothèses mettant en cause un effet tunnel ou un couplage intermoléculaire ne sont pas compatibles avec nos résultats. Afin d'examiner l'hypothèse de BATUEV et STEPANOV (3, 90) selon laquelle les sous-maximums sont exprimés par la relation $\nu_n = \nu NH \pm n\ \nu NH...X^-$, nous avons analysé les spectres des chlorhydrates d'imidazolium, d'imidazolium (D_2)-1,3, de $MImH^+$ et de $MImD^+$ (D_4)-1,2,3,5 dans le lointain infrarouge ; on y observe une bande large et intense centrée vers 180 cm^{-1}, due à la vibration de valence de la liaison hydrogène $NH...Cl^-$. Les écarts entre les différents sous-maximums des massifs νNH examinés ne sont pas constants et diffèrent considérablement des fréquences des vibrations externes. Il en est de même pour les massifs νND des chlorhydrates d'imidazolium (D_2)-1,3 et de $MImD^+(D_4)$-1,2,3,5.

Les bandes multiples des massifs νNH et νND des chlorhydrates d'imidazolium ne sont donc pas dues aux combinaisons de la vibration νNH ou νND avec les vibrations de la liaison hydrogène.

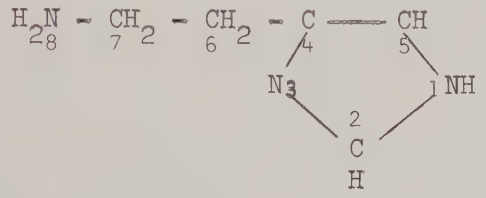
Nous proposons d'attribuer les bandes multiples de ces chlorhydrates à des combinaisons ou harmoniques binaires des vibrations internes dont

l'intensité se trouve renforcée par résonance de Fermi avec la vibration fondamentale νNH. Cette interprétation, souvent donnée pour des systèmes présentant des liaisons hydrogène fortes, est celle adoptée en particulier par SANDORFY pour les halogénures d'amine (11), l'importance de l'anharmonicité électrique de la vibration νNH permettant ce phénomène de résonance (10).

TROISIEME PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE L'HISTAMINE, DE SES CHLORHYDRATES ET DE SON SEL DE SODIUM

L'histamine ou (2 amino éthyl) 4(5) imidazole, dont la formule est représentée ci-dessous présente une grande importance tant par son rôle physiologique que par ses propriétés pharmacologiques,



La plupart des études faites sur cette molécule ont eu pour but de mettre en évidence les caractéristiques nécessaires à l'activité histaminique. Récemment, des calculs d'orbitales moléculaires ont conclu à deux conformations préférentielles du monocation d'histamine (52), les auteurs essayant de relier la structure et l'activité.

Cette molécule peut accepter deux protons, le premier se fixant sur l'atome d'azote du groupement amino (pKa = 9,70), le deuxième sur l'atome d'azote du cycle imidazolique (pKa = 5,90) (62). Elle peut aussi perdre l'hydrogène du groupement NH imidazolique et former par exemple un sel monosodique.

ZAREMBOWITCH a publié et interprété le spectre infrarouge de l'histamine à l'état solide et celui du complexe Cu $Hist_2$ $(C\ell O_4)_2$ (99). L'attribution proposée est faite en prenant comme seul élément de comparaison le spectre de l'imidazole (99). L'auteur ne semble pas connaitre nos travaux (8, 75) et se base uniquement sur les résultats de MILONE et BORELLO (70) qui ont interprété le spectre de l'imidazole à l'état gazeux. Les divergences entre l'analyse vibrationnelle que donne cet auteur et la nôtre s'expliquent par le peu de critères expérimentaux qu'il a utilisés.

La structure cristalline de l'histamine n'est pas connue. Seul le groupe spatial ($P2_1$) a été déterminé par DECOU (23). Par contre, la structure complète du cristal de dichlorhydrate d'histamine a été établie par RERAT (84).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres infrarouges entre 3500 et 3250 cm^{-1} de l'histamine dissoute dans le tétrachlorure de carbone et d'amines aliphatiques en solution dans le pyrrole, l'imidazole et le méthyl 1 imidazole sont représentés sur la figure 29. Sur la figure 30, nous avons porté les spectres infrarouges entre 3500 et 1700 cm^{-1} de l'histamine, de ses deux chlorhydrates et de leurs homologues N deutériés. Les figures 31 et 32 montrent les spectres infrarouges et Raman entre 1700 et 200 cm^{-1} de l'histamine, l'histamine (D_3)-1,8,8 et l'histamine (D_5)-1,2,4,8,8 sous différents états physiques. Enfin les figures 33 et 34 représentent les spectres infrarouges et Raman des mono,dichlorhydrates d'histamine et de leurs homologues N deutériés entre 1700 et 200 cm^{-1}. Les fréquences, les intensités relatives et les attributions des différentes bandes d'absorption et de diffusion de ces composés sont groupées dans les tableaux XXVII à XXXI.

CLASSEMENT ET DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

Les 45 vibrations normales de la molécule d'histamine sont toutes actives en infrarouge et en Raman. Dans l'approximation des vibrations de groupe nous attendons :

a) 18 vibrations du noyau imidazolique, dont 6 affectent principalement les liaisons CH, 3 la liaison NH, les autres étant des vibrations de valence et de déformation CC ou CN ; ces vibrations sont analogues à celles du méthyl 4(5) imidazole. Dans le cas du dichlorhydrate, il faut ajouter 3 vibrations pour le groupement NH imidazolique supplémentaire.

b) 9 vibrations mettant en jeu les liaisons $N_8 - C_7 - C_6$.

c) 12 vibrations de valence et de déformation des liaisons CH de la chaîne $CH_2 - CH_2$. Pour chaque groupement CH_2, on attend deux vibrations de valence, une symétrique et une antisymétrique, une vibration de déformation δCH_2, deux vibrations de balancement, une hors du plan du groupement CH_2, γCH_2, et une dans le plan, rCH_2 et enfin une vibration de torsion tCH_2.

d) 6 vibrations du groupement NH_2, deux de valence et 4 de déformation (δNH_2, γNH_2, rNH_2 et tNH_2) analogues à celles du groupement CH_2. Dans le cas des chlorhydrates, au lieu de ces 6 vibrations du groupement NH_2, nous attendons 9 vibrations du groupement NH_3^+ dont les schémas sont identiques à ceux d'un groupement CH_3 (33).

Pour effectuer l'attribution des bandes de l'histamine et de ses deux chlorhydrates, nous nous sommes basée sur la comparaison de leurs spectres infrarouges et Raman avec ceux du méthyl 4(5) imidazole et de son acide conjugué et aussi avec ceux d'amines aliphatiques (59). Nous avons aussi utilisé la substitution isotopique (hydrogène-deutérium) spécifique des groupements CH imidazoliques et NH.

Nous diviserons cette étude en deux chapitres correspondant aux régions spectrales 4000-1800 cm^{-1} et 1800-200 cm^{-1}.

CHAPITRE I

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION ENTRE 4000 ET 1800 cm^{-1} DE L'HISTAMINE, DE SES CHLORHYDRATES ET DE SON SEL DE SODIUM

Dans le domaine spectral compris entre 4000 et 1800 cm^{-1}, on attend les vibrations de valence des différents groupements NH et CH. Nous les analyserons successivement et tenterons de préciser l'influence de l'état physique sur leurs fréquences.

I - VIBRATIONS DE VALENCE νNH ALIPHATIQUE ET IMIDAZOLIQUE -

Après avoir étudié les spectres de l'histamine en solution, à l'état liquide et solide, nous avons fait une analyse annexe des vibrations de valence νNH_2 d'amines aliphatiques en solution dans certains accepteurs et donneurs de protons. Enfin, nous avons examiné les vibrations νNH et νNH_3 des chlorhydrates d'histamine.

1°) Vibrations νNH et νNH_2 de l'histamine et de son sel de sodium :

a) solution

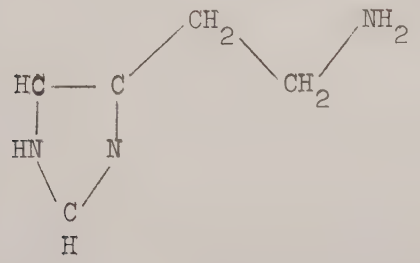
Le spectre infrarouge de l'histamine en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone montre deux massifs d'absorption, l'un situé vers 3480 cm^{-1}, l'autre moins intense vers 3360 cm^{-1} (fig. 29). Entre 3500 et 3400 cm^{-1}, ce spectre a la même allure que celui de l'imidazole (fig. 4). Nous attribuons la bande intense à 3480 cm^{-1} à la vibration νNH imidazolique et l'épaulement vers 3464 cm^{-1} à une "transition chaude". Notons que pour ce composé, nous n'observons pas de dédoublement de la bande νNH par déplacement du proton entre les deux atomes d'azote du cycle.

Le deuxième groupe de bandes, attribuable au groupement NH_2 de la chaîne latérale, est constitué d'une bande large vers 3360 cm^{-1} et de deux épaulements à 3390 et 3325 cm^{-1}, ce dernier étant très peu intense. Les deux épaules sont attribuées aux vibrations ν_a et $\nu_s NH_2$ libres ; en effet elles

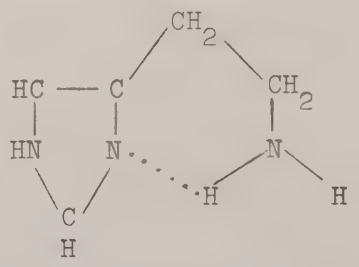
sont semblables aux absorptions généralement relevées pour une amine aliphatique dans le tétrachlorure de carbone (59, 72). L'interprétation de la bande large à 3360 cm^{-1} est plus difficile. Cette absorption correspond à une bande associée car d'une part elle est très large et d'autre part son intensité diminue quand la température augmente de 20 à 70°C.

Etant donné la très faible concentration de l'histamine dans la solution, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'une association intermoléculaire. De plus, cette bande n'est pas due au groupement NH imidazolique lié, en effet par association sa fréquence νNH se déplace en général bien davantage.

L'histamine en solution peut certainement prendre, comme cela a été suggéré pour son monocation (71), plusieurs formes préférentielles par rotation autour de la liaison C-C aliphatique.



(a)



(b)

Nous pensons que l'histamine adopte les deux conformations (a) et (b) représentées dans le schéma ci-dessus. La forme (a) serait responsable des bandes libres et la forme (b) dans laquelle un groupement NH amino se place près de l'azote pyridinique et forme ainsi un deuxième cycle à six atomes, donnerait la bande à 3360 cm^{-1}.

b) états liquide et solide

. Vibrations du groupement NH_2

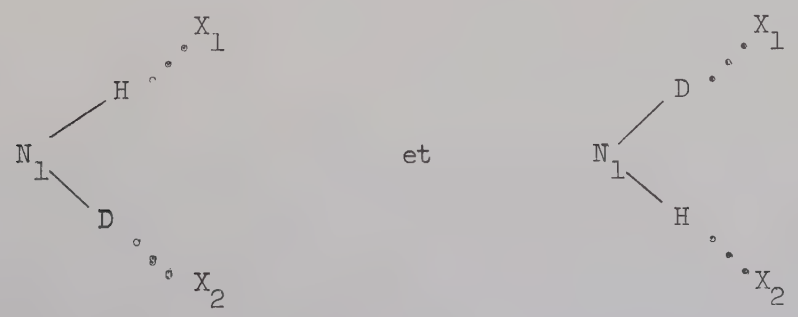
A l'état liquide, à 100°C les bandes libres n'apparaissent plus ; les vibrations νNH_2 et νNH sont fortement déplacées vers les basses fréquences par action intermoléculaire. On observe sur le spectre infrarouge un massif très large entre 3500 et 2200 cm^{-1} dû à la vibration de valence νNH imidazolique, les vibrations νNH_2 n'apparaissant qu'en épaules vers 3350 et 3270 cm^{-1}.

A l'état solide, par contre, ces vibrations νNH_2 sont nettement séparées de l'absorption relative au groupement NH imidazolique. La bande à 3305 cm^{-1} et le couple de bandes à 3245 et 3165 cm^{-1} sont attribuées respectivement à $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$, cette dernière vibration étant en résonance avec l'har-

monique de la vibration de déformation 2 δNH_2 (fig. 30). Une telle résonance de Fermi a été mise en évidence par LAURANSAN (59)entre les niveaux $\nu_s NH_2$ et 2 δNH_2 des amines aromatiques. Ces absorptions, très abaissées par rapport au liquide (50 cm^{-1}), ont des fréquences inférieures à celles généralement vues pour des amines aliphatiques. L'abaissement $\Delta\nu$ des fréquences νNH_2 entre la solution et le solide est d'environ 100 cm^{-1}, ce qui est anormalement élevé pour une amine aliphatique. Ce fait suggère que le groupement NH_2 de l'histamine est fortement associé par liaison hydrogène.

Les vibrations νNH_2 du sel de sodium de l'histamine à l'état solide sont vues à des fréquences plus élevées que celles de l'histamine, vers 3340 et 3280 cm^{-1}. Ce composé ne possédant pas le groupement NH imidazolique, les interactions sont différentes de celles présentes dans le cristal d'histamine.

Les bandes νND_2 de l'histamine N deutériée solide se trouvent vers 2465 et 2400 cm^{-1} (fig. 30, tableau XXVII). Dans la région 3300-3150 cm^{-1} du spectre de l'histamine partiellement deutériée solide, quatre bandes sont observées. Trois d'entre elles à 3305, 3245 et 3165 cm^{-1} ont des fréquences identiques aux bandes νNH_2 du produit hydrogéné. Leurs intensités diminuent quand le taux de deutériation augmente ; elles appartiennent donc aux groupements NH_2 et leur attribution a été précisée plus haut. Cependant, l'intensité de la bande à 3245 cm^{-1} diminue moins vite que celle des deux autres. L'intensité de la quatrième bande à 3285 cm^{-1} qui apparaît par deutériation partielle, passe par un maximum quand le taux de deutériation augmente. Sur le spectre de l'histamine deutériée à 80 % environ, seules les absorptions à 3285 et 3245 cm^{-1} sont relevées (fig. 30) ; nous les attribuons aux vibrations νNH des groupements NHD. L'existence de deux fréquences νNH pour le groupement amine NHD s'explique par le fait que les deux liaisons NH forment dans le cristal d'histamine des liaisons hydrogène $N_1H\ldots X_1$ et $N_1H\ldots X_2$ différentes : ainsi les bandes νNH des groupements suivants sont distinctes.



La fréquence de la vibration νNH d'un groupement NHD est attendue

intermédiaire entre les fréquences ν_a et ν_s du groupement NH_2, puisque dans ce cas le couplage entre les deux vibrateurs NH n'existe plus. La fréquence 3245 cm^{-1} de l'une des vibrations νNHD est pratiquement la même que celle de la vibration $\nu_s NH_2$ observée ; mais comme nous l'avons signalé, cette fréquence n'est pas la vraie fréquence $\nu_s NH_2$ puisque ce niveau de vibration est déplacé par interaction avec le niveau $2\ \delta NH_2$ vers les hautes fréquences.

De même dans la région 2500-2300 cm^{-1}, on observe une multiplication des bandes νND ; l'intensité des bandes νND du groupement NHD diminuant quand le taux de deutériation augmente.

. Vibrations du groupement NH imidazolique

A l'état solide, le massif νNH est situé vers 2600 cm^{-1}; les sous-maximums sont mieux résolus que sur le spectre de l'état liquide (fig. 30). Le massif νNH est séparé des vibrations νNH_2 mais recouvre toutes les vibrations de valence νCH aliphatique et imidazolique. La fréquence νNH de l'histamine est centrée vers 2600 cm^{-1} ; cette position indique que le groupement NH est engagé dans une liaison hydrogène très forte puisque pour l'imidazole autoassocié, le massif νNH se situe vers 2800 cm^{-1}. La bande νND de l'histamine (D_3)-1,8,8 est observée à 2090 cm^{-1} à l'état solide (fig. 30, tableau XXVII).

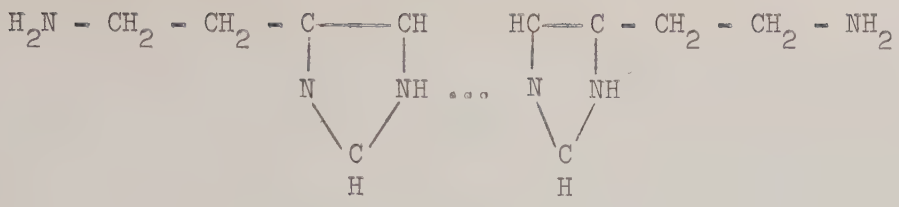
2°) Détermination des sites de formation des liaisons intermoléculaires :

Afin de préciser la forme d'association de l'histamine à l'état liquide et solide, nous avons examiné des solutions d'amines aliphatiques dans le pyrrole, l'imidazole et le méthyl 1 imidazole.

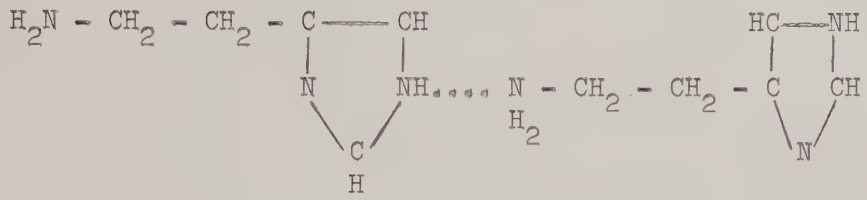
La molécule d'histamine possède deux centres accepteurs de protons; d'une part l'atome d'azote "pyridinique" N_3 du cycle imidazole et d'autre part celui du groupement amine de la chaîne latérale, et aussi trois atomes d'hydrogène susceptibles de donner des liaisons hydrogène. Plusieurs interactions peuvent donc être envisagées entre les divers centres accepteurs et donneurs.

En ce qui concerne le groupement NH_2, il peut être perturbé à la fois par le doublet de l'atome d'azote et par les atomes d'hydrogène ; quant au groupement N_1H imidazolique, il peut s'associer soit à l'atome d'azote N_3 du cycle, soit à celui du groupement amino, de sorte que l'on peut imaginer pour les groupements NH_2 et NH les schémas possibles d'association représentés ci-après :

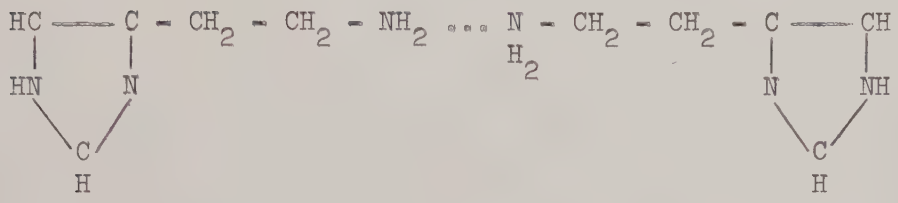
(I)



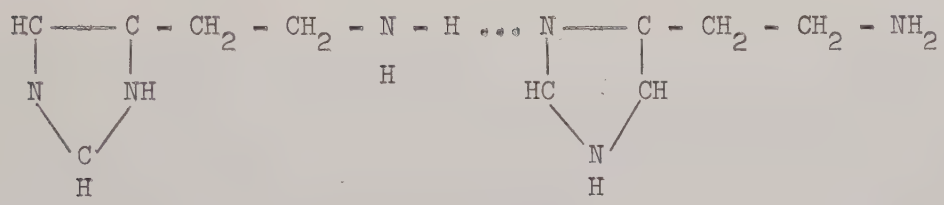
(II)



(III)



(IV)



La perturbation apportée par l'association (I) au vibrateur NH imidazolique est connue, elle correspond à l'autoassociation de l'imidazole ; au contraire les perturbations introduites par l'association (II) dans laquelle le groupement NH est accroché au doublet de l'azote amino n'ont été déterminées à notre connaissance ni pour la vibration νNH imidazolique, ni pour les vibrations νNH_2. Les associations (III) et (IV) correspondent respectivement à l'autoassociation des amines et à l'association d'une amine aliphatique sur une base aromatique azotée, leurs effets sur les fréquences νNH_2 ont été étudiées par LAURANSAN (59).

Les travaux antérieurs nous permettent d'éliminer immédiatement les formes I et III. Nous avons repris l'étude de l'association de type (IV) en prenant une base aromatique plus proche de l'histamine. Les deux bandes ν_a et $\nu_s NH_2$ de la propylamine en solution dans le méthyl 1 imidazole sont vues à 3368 et 3294 cm^{-1} (fig. 29), ces fréquences sont très proches de celles relevées par LAURANSAN pour la butylamine en solution dans la pyridine (59).

Une deuxième perturbation peut être apportée au groupement NH_2 par accrochage d'un donneur de proton sur le doublet de l'azote amino (forme II). LAURANSAN observe de très faibles déplacements ($\Delta\nu$ = 12 cm^{-1}) par formation de complexes avec le chloroforme (59). Les deux bandes ν_a et $\nu_s NH_2$ de la pro-

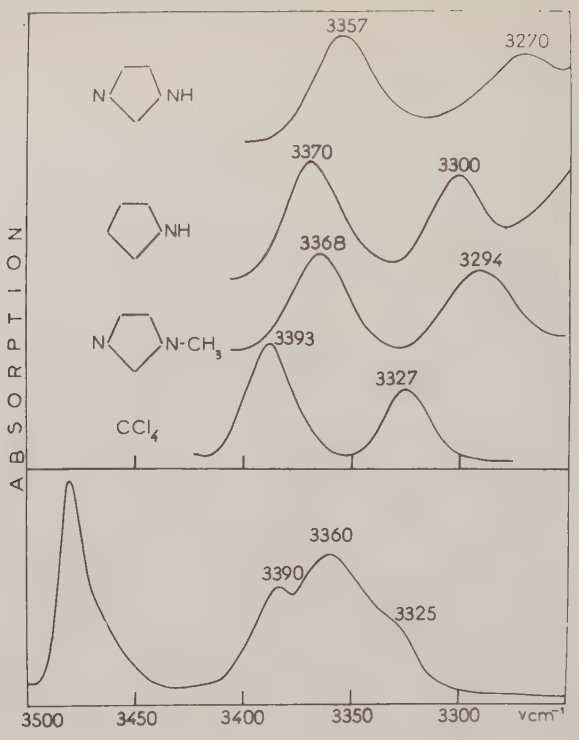


fig. 29 - Spectres infrarouges de l'histamine en solution dans le tétrachlorure de carbone et de la propylamine dans le pyrrole et le méthyl 1 imidazole et de l'isopropylamine dans l'imidazole.

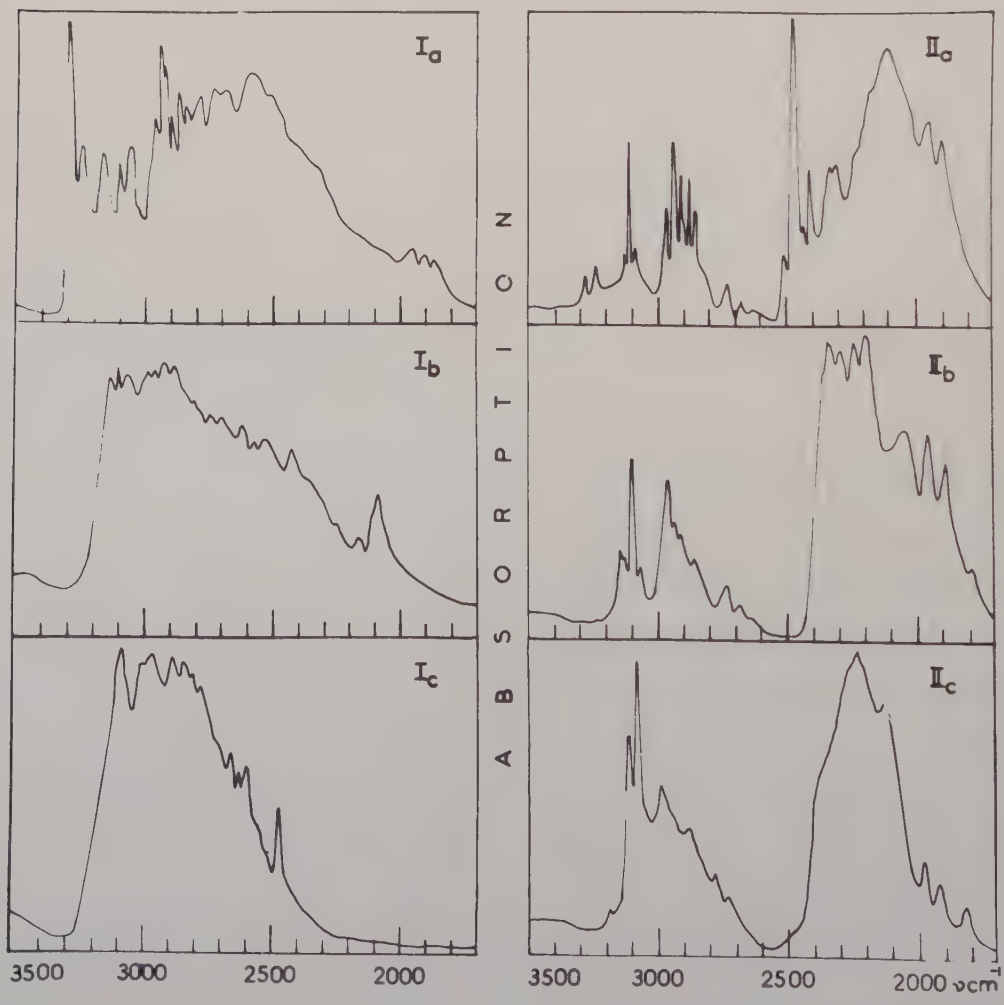


fig. 30 - Spectres infrarouges de Ia) l'histamine, Ib) l'histamine 1 HCℓ, Ic) l'histamine 2 HCℓ et IIa, IIb, IIc c leurs homologues N deutériés, à l'état solide.

pylamine en solution dans le pyrrole sont relevées à 3370 et 3300 cm^{-1} ($\Delta\nu \sim 20$ cm^{-1}) (fig. 29). La bande νNH du pyrrole est vue à 3170 cm^{-1}. Les déplacements des bandes νNH_2 par formation de complexe avec le pyrrole sont plus importants qu'avec le chloroforme et entraînent à peu près la même variation de fréquence que par formation de liaison hydrogène de type IV.

Etant donné le pouvoir accepteur de proton du pyrrole, il est probable que le groupement NH_2 dans ce solvant est perturbé à la fois par son doublet libre et par ses atomes d'hydrogène. Enfin, c'est en ajoutant de l'imidazole à l'amine que nous avons obtenu les fréquences νNH_2 les plus basses. Signalons cependant qu'il est difficile de donner leurs positions avec précision car les bandes correspondantes n'apparaissent qu'en épaules sur le massif νNH imidazolique ; elles se trouvent vers 3357 et 3270 cm^{-1}, c'est-à-dire à des fréquences très proches de celles de l'histamine à l'état liquide (fig. 29).

Ces résultats suggèrent que le groupement NH_2 de l'histamine est perturbé à la fois par les atomes d'hydrogène et par son doublet libre.

Nous avons également examiné le comportement du vibrateur NH imidazolique associé au doublet d'un azote amino (forme II). Le massif νNH imidazolique étant en partie masqué par les vibrations νCH intenses des amines, nous avons préféré étudier la vibration νND de l'imidazole (D)-1 en solution dans l'isopropyl amine ND_2. Sur le spectre de la solution contenant une très faible quantité d'imidazole (D)-1, seules les vibrations νND_2 de l'amine autoassociée sont vues intenses à 2505 et 2380 cm^{-1}. Par augmentation de la concentration en imidazole (D)-1, on observe la disparition des bandes ν_a et $\nu_s ND_2$ et leur remplacement par deux absorptions moins intenses de fréquences plus basses. Ceci signifie que l'amine n'est plus autoassociée mais forme un complexe avec l'imidazole (D)-1. La bande νND de l'imidazole apparaît large et intense vers 2180 cm^{-1}. Cette fréquence est légèrement plus basse que celle de l'imidazole (D)-1 à l'état liquide ($\sim$ 2240 cm^{-1}). Il semble donc que la liaison hydrogène de l'imidazole autoassocié soit un peu moins forte que celle de l'imidazole associé à une amine aliphatique.

Ces données suggèrent qu'à l'état liquide et solide, le groupement NH de l'histamine est fixé sur le doublet libre de l'azote amino d'une molécule voisine et non pas sur celui de l'azote "pyridinique" N_3, ce qui précise les conclusions apportées par l'étude du groupement NH_2.

3°) Vibrations νNH et νNH_3 des chlorhydrates d'histamine :

L'addition d'un proton à l'histamine fait disparaître les bandes d'absorption ν_a et $\nu_s NH_2$. Le spectre infrarouge du monochlorhydrate d'histamine présente entre 3200 et 2000 cm^{-1} un massif large et intense qui se déplace par deutériation vers 2250 cm^{-1} (fig. 30). L'étude de chlorhydrates d'amines montre que le groupement NH_3^+ absorbe vers 3000 cm^{-1} (11). Le massif large du monochlorhydrate d'histamine est dû à la superposition des vibrations de valence νNH imidazolique et νNH_3. Il n'est pas possible de séparer les absorptions relatives à chaque groupement, la deutériation de chacun d'entre eux ayant des vitesses voisines (tableau XXVII).

Sur le spectre infrarouge du dichlorhydrate d'histamine, le massif observé est attribuable aux trois vibrations νNH_3 et aux deux vibrations νNH du noyau imidazole protoné (fig. 30, tableau XXVII). De la même façon que pour le monochlorhydrate, les absorptions relatives à ces vibrations ne sont pas séparées, ce qui semble en accord avec le fait que les différents groupements NH sont engagés dans des liaisons hydrogène de longueurs voisines ($NH...Cl \sim 3{,}10$ Å) (84).

II - VIBRATIONS DE VALENCE νCH ALIPHATIQUE ET IMIDAZOLIQUE -

Sur les spectres infrarouges de l'histamine et de ses chlorhydrates à l'état condensé, les absorptions des vibrateurs CH sont masquées par celles très intenses des groupements NH ou NH_3^+ mais apparaissent clairement sur ceux des dérivés N deutériés ainsi que sur les spectres de diffusion de ces composés en solution aqueuse.

1°) Vibrations de valence νCH imidazolique :

Les spectres Raman de l'histamine et de son monochlorhydrate en solution aqueuse sont tout à fait semblables à celui du MIm entre 3200 et 3050 cm^{-1}. Ces deux spectres présentent deux bandes à 3153 et 3130 cm^{-1} que l'on retrouve aux mêmes fréquences sur le spectre de l'histamine deutériée sur les azotes (tableau XXVII). A l'état liquide, ces fréquences sont plus basses : le spectre infrarouge de l'histamine N deutériée montre trois absorptions à 3130, 3115 et 3090 cm^{-1}. A l'état solide, elles sont encore abaissées vers 3120, 3107 et 3080 cm^{-1} (fig. 30). De même sur le spectre du monochlorhydrate d'histamine N deutériée solide, ces vibrations sont observées à des fréquences proches de celles de l'histamine. Nous attribuons les bandes de plus hautes fréquences à 3120 et 3107 cm^{-1} aux vibrations νCH et nous pensons que l'absorption à 3080 cm^{-1}, absente des spectres des composés hydrogénés correspond à

une combinaison ou une harmonique (tableau XXVII).

Par protonation du cycle, les vibrations νCH sont perturbées. Le spectre Raman du dichlorydrate en solution aqueuse présente une bande νCH à 3160 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement vers 3180 cm^{-1} (tableau XXVII). Sur le spectre infrarouge du dichlorhydrate d'histamine N deutérié à l'état solide, les deux vibrations νCH sont vues intenses à 3110 et 3080 cm^{-1} (fig. 30, tableau XXVII). Comme nous l'avons déjà suggéré dans la deuxième partie, nous pensons que cet abaissement de fréquences par passage à l'état solide indique une interaction du type liaison hydrogène des groupements CH avec les bases $C\ell^-$; en effet la structure cristalline de ce composé a été réalisée, on y relève les distances $C_2H...C\ell^-$ = 3,39 Å et $C_4H...C\ell^-$ = 3,53 Å (84). Ces interactions sont plus importantes que celles que nous avions vues pour les chlorhydrates d'imidazole ou de méthyl 4 imidazole ; pour ce dernier composé par exemple, les vibrations νCH sont en effet à 3135 et 3095 cm^{-1}.

2°) Vibrations νCH aliphatique :

Le spectre infrarouge de l'histamine N deutériée à l'état liquide présente deux bandes larges et intenses à 2930 et 2860 cm^{-1} ; cette dernière est accompagnée d'un épaulement à 2850 cm^{-1}. A l'état solide, on observe cinq bandes intenses à 2955, 2925, 2895, 2865 et 2840 cm^{-1} que l'on retrouve aux mêmes fréquences sur le spectre de l'histamine (D_5)-1,2,5,8,8 (fig. 30. tableau XXVII). Enfin le spectre Raman de l'histamine en solution aqueuse montre quatre raies à 2963, 2935, 2887 et 2862 cm^{-1} ; les deux dernières étant polarisées, nous les attribuons aux deux vibrations $\nu_s CH_2$, celles vers 2960 et 2935 cm^{-1} aux deux vibrations $\nu_a CH_2$.

La comparaison avec les spectres infrarouges de l'éthylène diamine (86) et de l'histidine (cf. quatrième partie) permet de préciser les fréquences des vibrations νCH_2 du groupement CH_2 de l'histamine en α du NH_2 et celles du groupement CH_2 lié au noyau imidazolique comme cela est indiqué sur le tableau ci-dessous.

Composés	Fréquences infrarouges νCH_2			
Im-CH_2-CH_2-NH_2	2955	2925	2895	2865
Im-CH_2-CH(NH_3^+)(COO^-)	2970		2900	
H_2N-CH_2-CH_2-NH_2		2930-2917		2858

La protonation modifie les fréquences νCH_2 ; sur les spectres Raman des deux chlorhydrates d'histamine en solution aqueuse, elles sont observées vers 3014, 2987, 2945 et 2875 cm^{-1} (tableau XXVII), les deux dernières étant polarisées.

EDSALL et coll. (41) ont déjà noté l'influence du pH sur les fréquences νCH des groupements CH_2 d'acides α aminés et de diamines. Ces auteurs observent en milieu acide une montée de fréquence d'environ 40 cm^{-1} de la bande la plus intense du spectre de l'amine.

De même, à l'état solide, l'addition successive d'un premier proton puis d'un deuxième modifie à chaque fois le massif νCH_2. Le spectre du dichlorhydrate présente une seule bande intense à 2998 cm^{-1} accompagnée de faibles épaulements (fig. 30, tableau XXVII). Dans ce cas, il ne semble pas possible de distinguer les absorptions relatives à chaque groupement CH_2 de la chaîne.

Ces modifications des intensités et des fréquences νCH sont imputables aux variations de la charge partielle sur les atomes de carbone par transfert de proton.

Tableau XXVII - Spectres infrarouges et Raman (4000-1700 cm^{-1}) de l'histamine et de ses chlorhydrates.

Histamine	Histamine 1 HCℓ	Histamine 2 HCℓ	Histamine (D_3)	Histamine 1 DCℓ	Histamine 2 DCℓ
3305 TF					
			3285 f		
3245 F			3245 f		
3165 F					
	3155 ep			3145 m	
				3135 m	
		3120 F	3120 ep		
3107 F	3108 TF		3107 F	3110 F	3110 TF
3060 F	3070 TF	3090 TF	3080 f	3075 ep	3080 TF
3020 ep	3015 TF	3010 TF			
	2990 TF	2980 TF		2980 ep	3000 m
2960 m	2970 F	2950 TF	2955 F	2965 F	
2930 TF	2940 TF		2925 TF	2940 ep	2940 ep
2895 F	2900 F	2890 TF	2895 F	2905 ep	2910 tf
2865 F			2865 F	2860 tf	2850 f
2840 m		2845 TF	2840 F		
	2820 F	2810 TF			
2780 F		2783 TF			2770 ep
	2755 F			2740 f	
2730 F	2710 F	2705 F			
2670 F		2665 F			
2610 TF	2630 m	2630 F			
2580 TF	2540 m	2550 m			
2515 ep			2500 tf		
2475 ep	2435 m	2480 F	2465 TF		
			2445 ep		2420 ep
			2400 F		
			2330 F	2345 TF	2340 ep
			2300 F	2290 TF	
				2240 TF	2235 TF
				2200 TF	2210 TF
	2110 ep			2190 TF	2180 TF
	2095 m		2100 TF		2115 TF
				2050 F	
		1990 ep	1990 ep		1985 F
1955 m		1940 F	1940 F	1955 F	
1910 m			1895 F	1890 F	1910 F
1810 m				1780 m	1820 m
					1740 f
					1710 f
				1690 m	

Raman Histamine : 3153, 3130, 2963, 2935, 2887, 2862

Histamine 1 HCℓ : 3155, 3133, 2987, 2945, 2875

Histamine 2 HCℓ : 3180 3160, 3014 , 2984, 2950, 2870

CHAPITRE II

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION ENTRE 1800 ET 200 cm^{-1} DE L'HISTAMINE, DE SES CHLORHYDRATES ET DE SON SEL DE SODIUM

Nous discuterons successivement des vibrations du cycle imidazolique et de la chaîne latérale de l'histamine ; nous examinerons en même temps l'influence de l'addition d'un ou de deux protons sur les fréquences de ces vibrations.

I - VIBRATIONS DU NOYAU IMIDAZOLIQUE -

Nous supposerons que le noyau imidazole de la molécule d'histamine possède la symétrie locale C_s ; nous discuterons donc de vibrations dans le plan et hors du plan*. L'attribution est faite en utilisant la comparaison des spectres infrarouges et Raman de l'histamine et de son monochlorhydrate, la substitution isotopique H-D, ainsi que les résultats obtenus pour le MIm. Nous examinerons en premier lieu les vibrations de l'histamine et du monochlorhydrate, puis celles du dichlorhydrate.

1°) Noyau imidazole non protoné :

a) Vibrations du groupement NH

La comparaison des spectres infrarouges et Raman de l'histamine met en évidence un comportement des vibrations de déformation δNH et γNH identique à celui des vibrations analogues de l'imidazole et du MIm.

Nous constatons en particulier l'interaction de la vibration δNH avec les vibrations de noyau R_1 et R_3 et de la vibration δND avec la vibration R_6 dont la fréquence monte de 994 à 1020 cm^{-1} par remplacement de NH par ND

---

*Pour désigner les vibrations de groupe, nous utiliserons les symboles déjà utilisés pour l'imidazole et le MIm.

(fig. 31, 32, tableaux XXVIII, XXIX).

En ce qui concerne le monochlorhydrate d'histamine en solution aqueuse, nous notons une très grande similitude de son spectre Raman avec ceux du MIm et de l'histamine dans le même état. La vibration δNH est vue à la même fréquence que sur le spectre de l'histamine, à 1168 cm^{-1} (fig. 33, tableau XXX). A l'état solide, les structures cristallines de ces deux molécules et les interactions étant différentes, on observe un déplacement de la fréquence δNH vers 1225 cm^{-1} (fig. 33, tableau XXX).

Les absorptions à 968 et 962 cm^{-1} sur les spectres infrarouges de l'histamine et de son monochlorhydrate à l'état solide, qui sont sensibles à la deutériation et au changement d'état physique sont attribuées à la vibration γNH (fig. 31, 33, tableaux XXVIII, XXX). La deutériation les déplace respectivement vers 725 et 732 cm^{-1} ; cette vibration a une fréquence plus élevée que dans le MIm ; ceci est en accord avec l'ordre des fréquences νNH observées.

b) Vibrations des groupements CH

Les bandes d'absorption vers 1250 et 1095 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de l'histamine et de son monochlorhydrate à l'état solide (fig. 31, 33, tableaux XXVIII et XXX) sont attribuées aux vibrations δCH ; en effet, elles n'apparaissent plus après deutériation des groupements CH. Sur le spectre Raman de la solution aqueuse, il leur correspond deux raies intenses et polarisées. A l'état liquide et en solution aqueuse, la bande de plus basse fréquence devient double (fig. 31, tableau XXVIII). Ce phénomène est identique à celui déjà observé pour le MIm ; nous interprétons cet éclatement par l'existence des deux formes tautomères à l'état liquide et en solution. Les deux bandes correspondantes δCD sont identifiées vers 890 et 810 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de l'histamine (D_5), liquide (fig. 32, tableau XXIX).

Le doublet très intense à 832-812 cm^{-1} et la bande faible à 765 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de l'histamine solide sont dus aux vibrations γCH (fig. 31, tableau XXVIII). Ces vibrations apparaissent sur le spectre du monochlorhydrate à des fréquences voisines, mais avec des intensités différentes.

Les deux vibrations γCD sont identifiées sur les spectres d'absorption de l'histamine (D_2)-2,5(4) et de l'histamine (D_5) vers 725 et 690 cm^{-1} ; ces vibrations se comportent de la même façon que celles de l'imidazole (D_3)-2,4,5 et du MIm (D_2)-2,5(4) ; elles sont en effet couplées avec les vibrations de noyau R_8 et R_9 (fig. 32, tableau XXIX).

c) Vibrations du noyau

Les raies Raman du spectre de l'histamine à 1573, 1486, 1448, 1308, 1236, 992 et 941 cm^{-1} sont attribuées principalement aux vibrations fondamentales du noyau R_1-R_7 (fig. 31, tableau XXVIII). Les positions de ces bandes sont très proches de celles du MIm en solution aqueuse. Par passage à l'état solide, les fréquences R_1-R_7 se déplacent légèrement (tableau XXVIII).

Les vibrations de noyau du monochlorhydrate d'histamine en solution aqueuse ont des fréquences Raman très proches de celles de l'histamine. A l'état solide, leur identification est plus difficile car elles se superposent avec des vibrations des groupements CH_2 (tableau XXX).

Toutes les vibrations du noyau imidazolique de l'histamine notées R_1-R_7 sont plus ou moins couplées avec les autres vibrations planes comme le prouvent les déplacements des bandes correspondantes pour les quatre espèces isotopiques.

Les interactions des vibrations de noyau R_1 et R_3 avec la vibration δNH et des vibrations R_1-R_4 avec les vibrations δCH sont analogues à celles déjà mises en évidence pour l'imidazole et le MIm.

Une bande intense et polarisée attribuable à une vibration plane est située à 650 cm^{-1} sur les spectres Raman de l'histamine et de son monochlorhydrate en solution aqueuse. Une telle bande existe sur le spectre du MIm, elle s'explique par l'hypothèse d'une interaction entre la vibration désignée par R_5 et la vibration de valence νC_5-C_6.

Une seule vibration de noyau de type A" est observée intense à 667 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de l'histamine à l'état solide (fig. 31) et à 620 cm^{-1} sur celui du monochlorhydrate. Après deutériation des groupements CH imidazoliques, les deux vibrations R_8 et R_9 sont vues à 550 et 520 cm^{-1} (fig. 32, tableau XXIX).

2°) Noyau imidazole protoné :

Nous avons analysé le spectre du dichlorhydrate d'histamine en le comparant avec celui du chlorhydrate de méthyl 4 imidazolium. Les attributions que nous proposons sont groupées dans le tableau XXXI.

Les fréquences des vibrations du noyau imidazolium apparaissent sur les spectres Raman du dichlorhydrate d'histamine et du $C\ell^-$ $MImH^+$ à des fréquences très proches. Des couplages vibrationnels analogues à ceux mis en évidence pour l'ion méthyl 4 imidazolium sont retrouvés ; en particulier la deutériation sur l'azote déplace les raies de diffusion relatives aux vibrations R_1 et R_3 de 1635 et 1485 cm^{-1} vers 1606 et 1411 cm^{-1} (fig. 34).

II - VIBRATIONS DE LA CHAINE LATERALE -

Parmi les vibrations de la chaîne latérale de l'histamine et de ses chlorhydrates, nous distinguerons celles des groupements NH_2 et NH_3, des groupements CH_2 et de la chaîne N_8-C_7-C_6-C_5 elle-même. L'attribution des bandes observées à ces vibrations de groupe est faite surtout par analogie avec les spectres d'amines aliphatiques.

1°) Vibrations du groupement NH_2 :

a) Vibration de déformation δNH_2

La vibration de déformation de l'angle HNH des amines aliphatiques est attendue dans la région de 1600 cm^{-1}. Par remplacement du groupement NH_2 par ND_2, une bande à 1613 cm^{-1} disparaît sur les spectres infrarouges de l'histamine solide et de l'histamine (D_2)-2,5(4). Nous l'attribuons à la vibration de déformation δNH_2 (fig. 31, tableaux XXVIII, XXIX). La vibration correspondante δND_2 se déplace à 1198 cm^{-1} sur les spectres infrarouges des solides et vers 1190 cm^{-1} sur ceux des liquides (fig. 32, tableau XXIX).

b) Vibration de torsion tNH_2

TSUBOI situe la vibration de torsion des amines primaires à l'état liquide et solide entre 1350 et 1250 cm^{-1} (48). L'interprétation du spectre infrarouge de l'histamine dans ce domaine de fréquences est compliquée par la présence des vibrations de noyau. Aucune bande ne disparaît dans cette gamme spectrale par deutériation sur l'azote, il n'en est pas de même de l'absorption à 1124 cm^{-1} qui pourrait correspondre à cette vibration (fig. 31, tableau XXVIII). Cette dernière bande est en outre présente sur le spectre de l'histamine (D_2)-2,5(4).

Par deutériation, cette vibration se déplace dans la région de 900 cm^{-1} (fig. 32, tableau XXIX).

c) Vibration de balancement γNH_2

La position de la vibration de balancement γNH_2 a été discutée par TSUBOI (94). De toutes les vibrations de déformation d'un groupement NH_2, elle est la plus sensible aux actions intermoléculaires, sa fréquence variant considérablement par changement d'état physique. A l'état solide, la bande à 937 cm^{-1} qui n'apparaît pas dans le spectre du composé N deutérié, lui est attribuée. Par refroidissement à la température de l'azote liquide, cette bande se déplace vers les hautes fréquences. A l'état liquide à 100°C, l'absorption très large entre 1000 et 700 cm^{-1} est due à la superposition des deux vibra-

tions γNH_2 et γNH_3 (fig. 31, tableau XXVIII). La vibration correspondante γND_2 de l'histamine (D_3)-1,8,8 solide donne lieu à la bande intense à 705 cm^{-1} (fig. 32, tableau XXIX).

d) Vibration de balancement rNH_2

A notre connaissance, la vibration rNH_2 des amines aliphatiques n'a pas été discutée. Divers auteurs considèrent que dans les chélates d'acides α aminés, elle se situe entre 800 et 600 cm^{-1} (57). Sur les spectres des amines aromatiques, elle a été attribuée à une absorption très large entre 800 et 500 cm^{-1} (30, 95). Nous pensons que cette vibration est comme la vibration γNH_2, sensible à l'environnement. ZAREMBOWITCH la place vers 810 cm^{-1} (99) mais cette absorption n'est pas affectée par la deutériation ; nous lui attribuons la bande large à 513 cm^{-1} qui se déplace par deutériation vers 380 cm^{-1}. Cette absorption éclate sur le spectre du solide refroidi à la température de l'azote liquide en deux composantes à 548 et 530 cm^{-1}. Enfin par passage à l'état liquide, comme nous l'avons déjà vu précédemment, les actions intermoléculaires s'affaiblissent, l'absorption rNH_2 se situe alors à 479 cm^{-1}, c'est-à-dire à une fréquence proche de celle observée pour le sel de sodium de l'histamine (473 cm^{-1}) (fig. 31, 32, tableaux XXVIII, XXIX).

2°) Vibrations des groupements NH_3^+ :

Les bandes relatives aux vibrations de déformation δNH_3 et de balancement rNH_3 sont attendues faibles en Raman et intenses en absorption. Les bandes à 1625 et 1494 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du monochlorhydrate d'histamine et à 1596 et 1525 cm^{-1} sur celui du dichlorhydrate sont attribuées aux deux vibrations $\delta_d NH_3$ et $\delta_s NH_3$. Les rapports isotopiques prévus par KRIMM (56) étant différents pour ces deux vibrations (1,376 pour δ_d et 1,296 pour δ_s), on prévoit que les vibrations $\delta_d ND_3$ et $\delta_s ND_3$ auront des fréquences très proches. Elles sont observées sur les spectres infrarouges des chlorhydrates d'histamine N deutériés entre 1175 et 1150 cm^{-1} (fig. 33, 34, tableaux XXX , XXXI). Les balancements rNH_3 donnent lieu aux bandes intenses à 1163 et 1155 cm^{-1} sur le spectre du monochlorhydrate (fig. 33, tableau XXX) ; les vibrations analogues rND_3 sont plus difficiles à localiser, elles sont certainement couplées avec des vibrations du squelette ; cependant par comparaison des spectres infrarouges et Raman du monochlorhydrate hydrogéné et N deutérié, nous les situons à 823 et 790 cm^{-1} (fig. 33, tableau XXX). Nous n'avons pas localisé la vibration de torsion tNH_3 attendue vers 400 cm^{-1} (91).

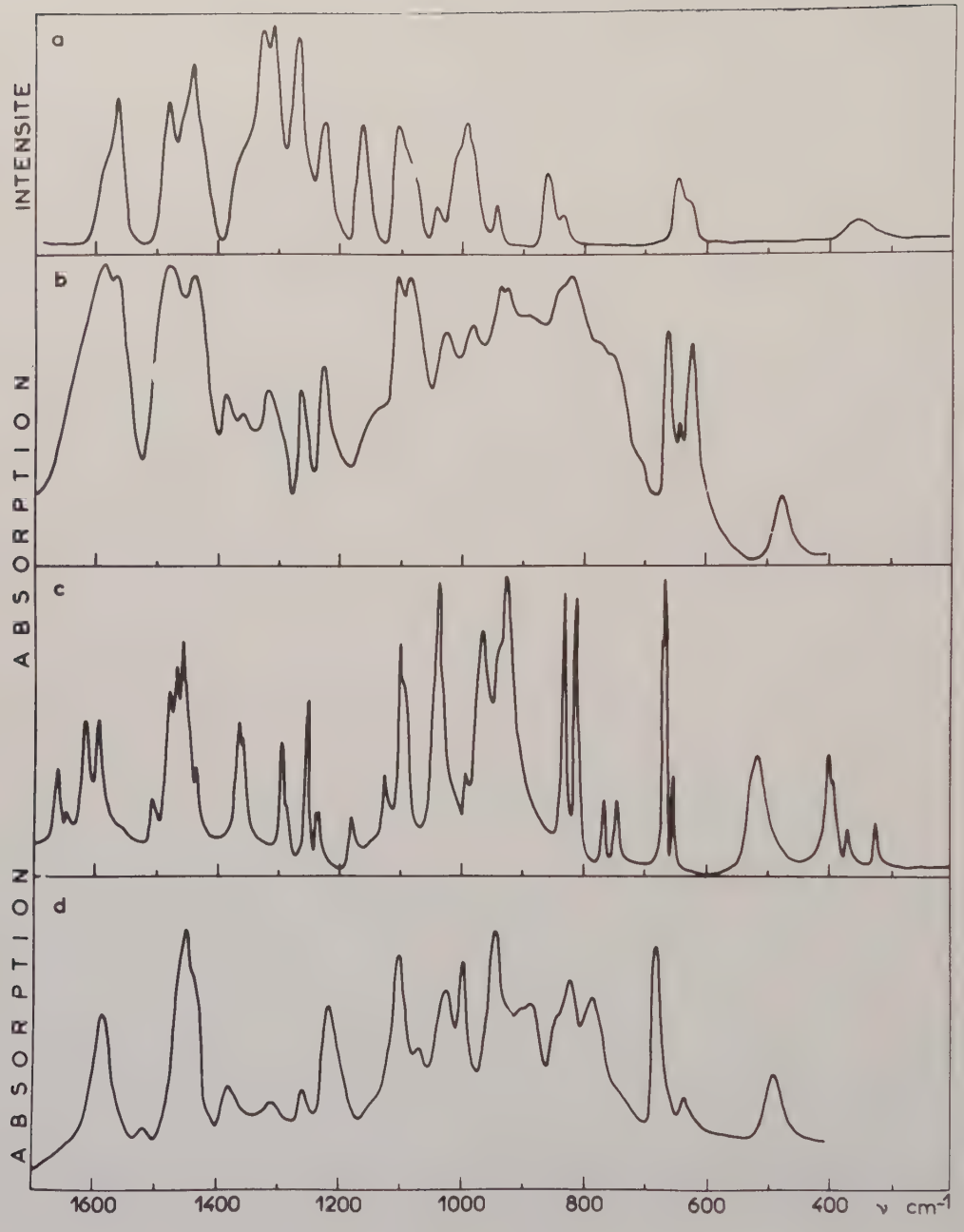


fig. 31 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c,d) de l'histamine a) solution aqueuse, b) état liquide, c) état solide et du sel de sodium de l'histamine, d) à l'état solide.

3°) Vibrations du squelette moléculaire :

La chaîne latérale de l'histamine est formée du squelette $N_8-C_7-C_6-C_5$. Un tel groupement doit donner naissance à neuf absorptions : trois vibrations de valence νCC et νCN et six vibrations de déformation. Les vibrations du squelette moléculaire donnent généralement des raies Raman intenses, cette propriété constitue le principal critère d'attribution.

Les raies Raman à 1042, 862 et 650 cm^{-1} sont attribuées aux trois vibrations de valence νCC et νCN (fig. 31, tableau XXVIII). Comme nous l'avons déjà signalé, la bande de plus basse fréquence peut être reliée à la vibration νC_5-C_6 couplée avec la vibration de respiration du cycle R_5. Les fréquences de ces vibrations sont peu influencées par la protonation (tableaux XXVIII, XXX, XXXI). A l'état solide la structure du squelette CCCN de l'histamine et des chlorhydrates n'est certainement pas la même pour les trois composés, ce qui explique probablement les écarts de fréquence entre la solution et le solide.

Trois vibrations de déformation CCCN sont observées sur les spectres infrarouges et Raman de l'histamine et de ses chlorhydrates entre 400 et 200 cm^{-1} (fig. 31, 33, 34, tableaux XXVIII à XXXI). Les autres ont vraisemblablement des fréquences inférieures à 200 cm^{-1}.

4°) Vibrations des groupements CH_2 :

Les fréquences des vibrations de déformation et de balancement des deux groupements CH_2 sont plus difficiles à localiser, car, le plus souvent, elles sont attendues dans la même région que des vibrations du noyau imidazolique.

Sur le spectre infrarouge de l'histamine, les absorptions à 1452, 1430 et 1358 cm^{-1} insensibles à la deutériation sont attribuées aux deux vibrations δCH_2 et à une vibration tCH_2 ou γCH_2. Les autres vibrations de balancement γCH_2 et de torsion tCH_2 sont certainement couplées avec d'autres mouvements du groupement NH_2, absentes du spectre de l'histamine, elles apparaissent par N deutériation vers 1310 cm^{-1}.

Enfin, une vibration de balancement rCH_2 est observée pour les trois composés étudiés vers 740 cm^{-1}. La deuxième vibration rCH_2 est plus difficile à localiser; elle pourrait correspondre à l'absorption relevée sur les spectres des chlorhydrates vers 960 cm^{-1} (fig. 31 à 34, tableaux XXVIII à XXXI).

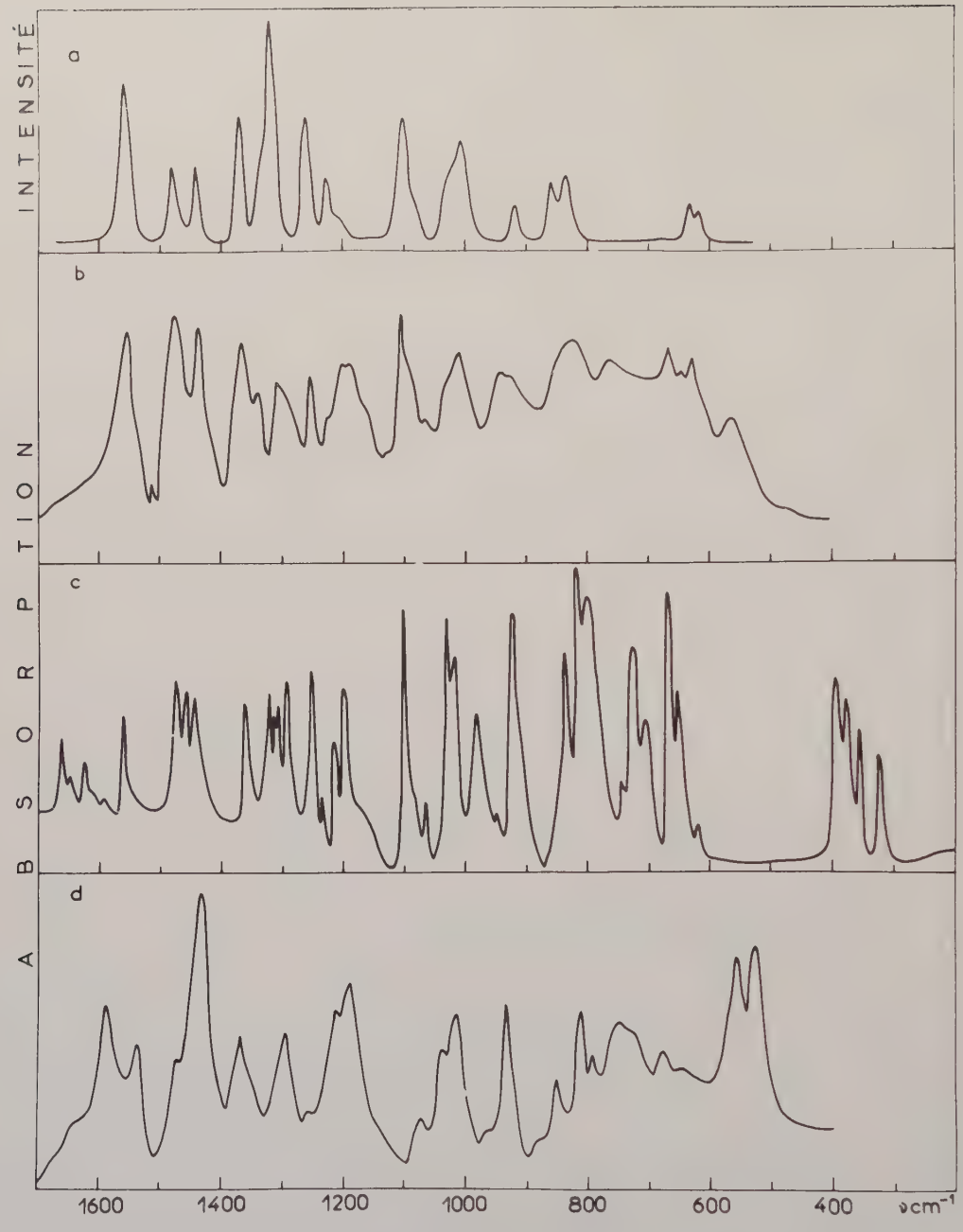


fig. 32 - Spectres Raman (a) et infrarouges (b,c,d) de l'histamine (D_3)-1,8,8 a) solution aqueuse, b) état liquide, c) état solide et de l'histamine (D_5)-1,2,4,8,8, d) état liquide.

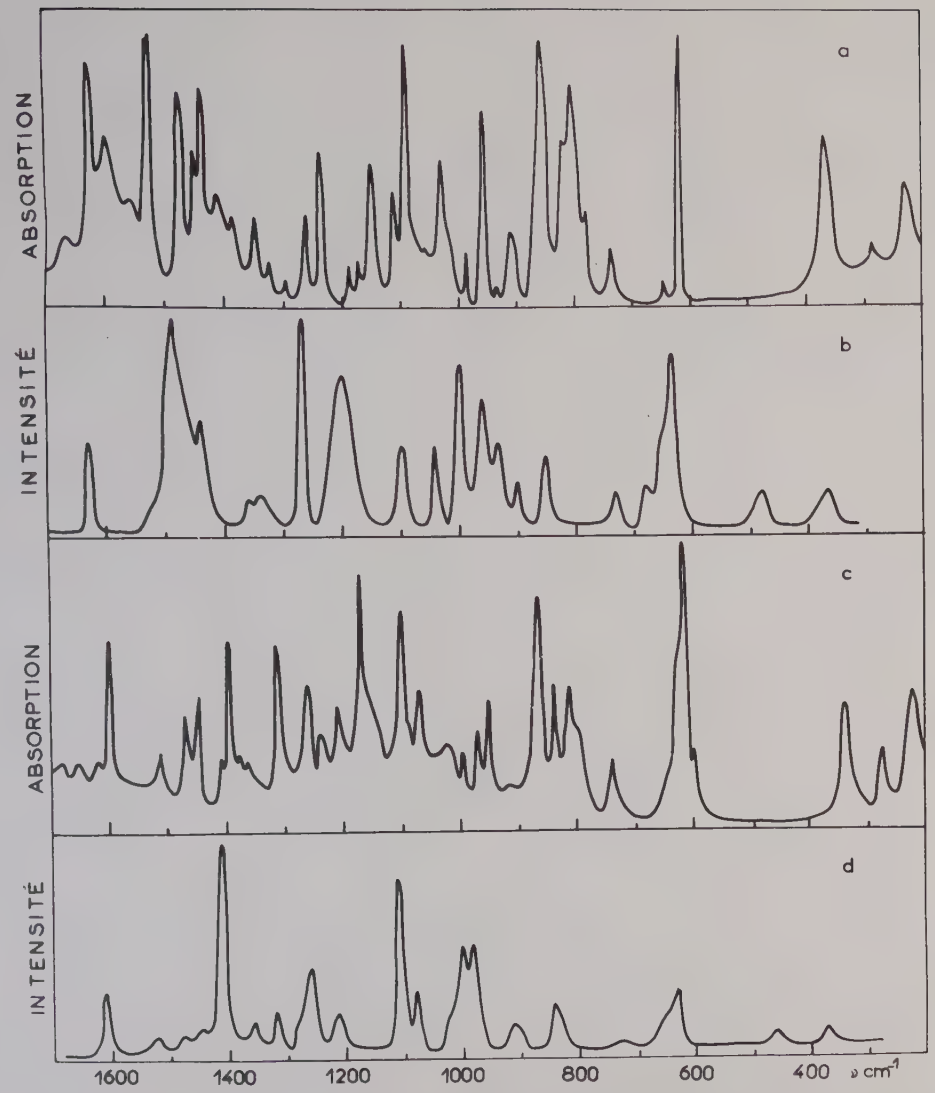


fig. 34 - Spectres infrarouges (a,c) et Raman (b,d) de l'histamine 2 HCℓ a) état solide, b) solution aqueuse et de l'histamine 2 DCℓ, c) état solide, d) solution aqueuse.

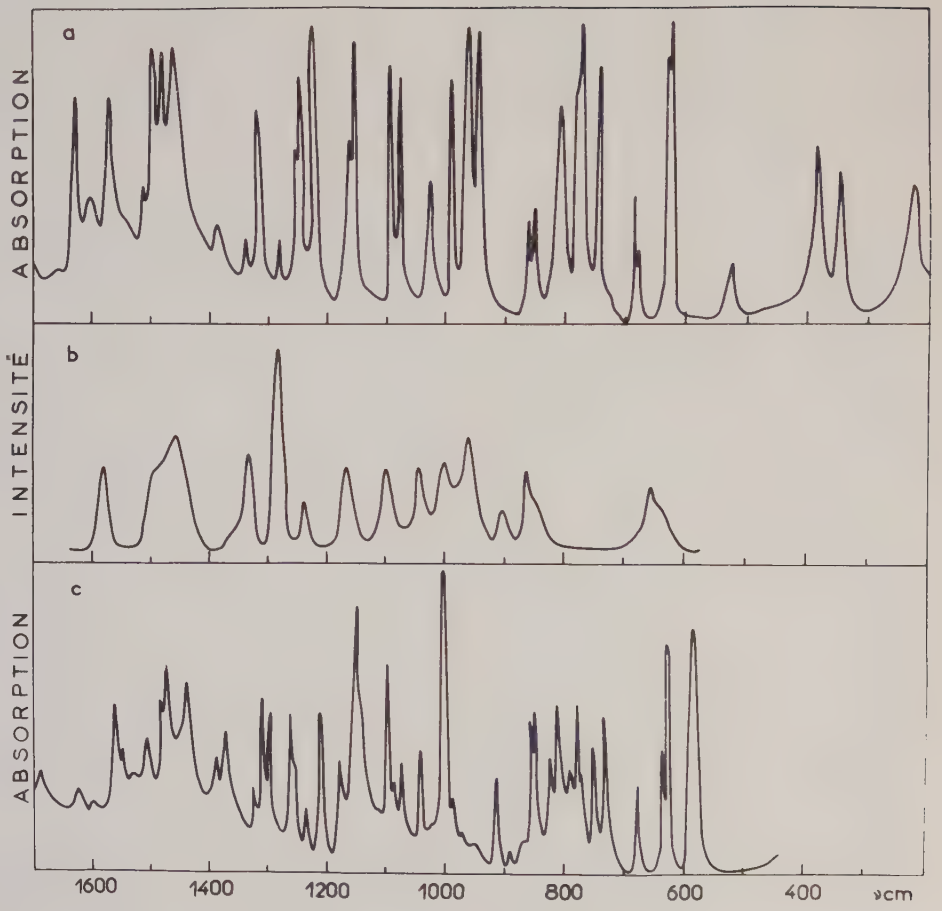


fig. 33 - Spectres infrarouges (a,c) et Raman (b) de l'histamine 1 HCℓ a) état solide, b) solution aqueuse et de l'histamine 1 DCℓ, c) état solide.

Tableau XXVIII - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) de l'histamine et de l'histamine 1 Na à l'état solide.

Histamine 1 Na	Histamine			
Infrarouge	Raman solution	Infrarouge Liquide	Infrarouge Solide	Attribution
			1658 F	
			1642 m	
			1618 F	δNH_2
			1613 F	
1588 F δNH_2	1586 ep	1580 TF	1592 F	R_1
	1573 (6)	1560 TF		
1520 f			1502 m	
	1486 (6)	1475 TF	1475 ep	R_2
	1460 ep		1465 F	δCH_2
			1453 TF	
1445 TF	1448 (8)	1432 TF	1430 m	R_3 , δCH_2
1430 ep R ,		1384 m		
1375 m δCH	1360 ep	1355 m	1358 F	t CH_2
			1353 F	
1310 f	1324 (10)	1315 m		
	1308 (10)	1300 ep	1292 F	R_4
			1285 ep	
1258 m δCH	1273 (10)	1260 F	1250 TF	δCH
1220 TF R_5	1236 (5)	1223 F	1235 m	$R_5 + \nu CC$
			1233 m	
	1166 (5)		1176 m	δNH
		1135 m	1124 m	t NH_2
1104 TF δCH	1108 (5)	1102 TF	1098 TF	
1070 ep	1090 ep	1083 TF	1095 ep	δCH
1023 F νCN	1042 (2)	1027 F	1035 TF	νCN
	1007 ep			
1000 F R_6	992 (5)	983 m	994 f	R_6
	975 ep			
			968 F	γNH
947 F R_7	941 (1)	936 TF	937 ep	R_7 , γNH_2
890 m γNH_2	915 f	924 TF	927 TF	
845	862 (4)			νCC
	834 ep	840 F	832 TF	+
825 F γCH		820 F	812 TF	γCH
790 F γCH		780 ep	765 m	γCH
		755 ep	742 m	rCH_2
682 TF R_8	680 ep	662 TF	667 TF	R_8
	650 (4)	640 m	651 m	$\nu CC + R_5$
638 m R_9	633 ep	622 TF	622 tf	R_9
493 m rNH_2		479 m	513 F	rNH_2
			401 TF	
			393 ep	
	375 (1)		370 m	$\delta CCCN$
			328 m	

Tableau XXIX - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) de l'histamine N deuteriée et de l'histamine (D_5)-1,2,4,8,

Histamine (D_3)-1,8,8				Histamine (D_5)
Raman solution	Infrarouge liquide	Infrarouge solide	Attribution	Infrarouge liquide
		1660 m		
		1622 m		1586 F R_1
1564 (7)	1555 F	1560 F	R_1	1537 F
1480 (3)	1475 F	1470 F	R_2	1470 ep δCH_2
1464 ep		1452 F	δCH_2	
1441 (3)	1435 F	1430 F		1432 TF R_2
1374 (5)	1364 m	1358 F	R_3	1367 F R_3
1338 ep	1338 ep	1337 m	tCH_2	1352 ep δCH_2
1320 (10)		1321 F		
	1310 m	1312 m	R_4 , γCH_2	
		1305 m	tCH_2	
	1300 ep	1292 F		1295 F R_4
1263 (5)	1256 m	1254 TF	δCH	
1234 (2,5)	1225 ep	1233 m		
1200 ep	1205 ep	1212 F	$R_5 + \nu CC$	1213 ep R_5
	1190 F	1198 F	δND_2	1190 TF δND_2
1100 (5)	1105 TF	1100 TF	δCH	
	1090 ep			
1074 ep	1065 m	1065 m	νCN	1075 m νCN
1030 ep	1030 ep	1028 TF	R_6	1040 ep
1014 (4)	1015 TF	1020 ep		1017 TF R_6
		982 F	tND_2	962 f
	945 F			
918 (2)	930 ep	925 TF	δND , R_7	932 TF R_7
	900 ep			878 ep δCD
857 (3)	845 ep	835 F	νCC	850 m νCC
830 (3)	820 TF	812 TF	γCH	810 F δCD
		802 TF		790 m
	760 TF			
		743 f	rCH_2	750 F γCD
		725 F	γND_2	725 ep
		705 F	γND_2	
	667 F	668 TF	R_8	675 m γCD
647 (2)	640 ep	650 m	$\nu CC + R_5$	650 m R_5
626 (1)	620 F		R_9	
	550 m			553 TF R_8
				524 TF R_9
		390 F		
		378 F	rND_2	
		355 F		
		322 F	$+\delta CCCN$	

Tableau XXX - Spectres infrarouges et Raman (1700-200 cm^{-1}) de l'histamine 1 HCℓ et 1 DCℓ

Histamine 1 HCℓ			Histamine 1 DCℓ	
Solide IR	Solution R	Attribution	Solide IR	Attribution
1626 F		δNH_3	1625 tf	
1600 m		δNH_3		
1568 m	1583 (4)	R_1	1560 F	R_1
			1550 ep	
1510 f	1500 ep		1505 m	
1494 TF		$\delta_s NH_3$	1480 ep	R_2 , δCH_2
1478 F	1470 ep		1473 TF	
1458 F	1454 (5)	δCH_2 , R_2		
1440 m		δCH_2	1442 TF	δCH_2
1428 ep				
1387 f	1368 ep		1385 f	
			1373 F	R_3
1320 F	1334 (4)	R_4, tCH_2	1324 m	R_4 , tCH_2
			1310 F	
			1299 F	ωCH_2
1279 m	1285 (10)	δCH	1260 F	δCH
1246 F	1239 (2)	R_5 + νCC	1235 m	
1225 TF			1211 F	R_5
1163 ep	1168 (4)	δNH	1177 m	δND_3
1155 TF		rNH_3	1150 TF	δND_3
1150 TF		rNH_3		
1093 TF	1109 (4)	δCH^3	1097 TF	δCH
	1097 ep			
1075 TF		νCN	1074 m	νCN
1023 F	1046 (4)	rCH_2	1041 m	rCH_2
989 TF	992 (4)	R_6	1004 TF	R_6
962 TF		γNH	990 ep	
944 TF	955 (5)	R_7		
	900 tf		913 m	δND
			890 tf	
856 ep	855 (3)	νCC	853 F	νCC
848 F	834 ep		848 F	
			823 m	rND_3
805 F		γCH	810 F	γCH^3
775 ep			790 m	rND_3
768 TF		γCH	778 F	γCH^3
742 TF		rCH_2	750 F	rCH_2
			732 F	γND^2
682 F		R_8	675 F	R_8
678 ep	653 (3)	νCC^8 + R_5		
625 TF	633 ep	R_9	632 ep	R_9
			625 TF	
			585 TF	
525 m				
385 F				
348 F		$\delta CCCN$		
225 F				

Tableau XXXI - Spectres infrarouges et Raman de l'histamine 2 HCℓ et 2 DCℓ

Histamine 2 HCℓ			Histamine 2DCℓ		
IR Solide	R Solution	Attribution	IR Solide	R Solution	Attribution
1625 TF	1630 (4)	R_1			
1596 m		$\delta_d NH_3$	1600 TF	1606 (3)	R_1
1555 ep					
1530 ep	1530 ep	R_2	1515 m	1525 (1)	R_2
1525 TF		$\delta_s NH_3$			
1475 TF	1485 (10)	R_3	1473 F	1476 ep	δCH_2
1450 m			1448 F	1446 ep	
1438 TF	1443 (4)	δCH_2			
1410 m			1413 f	1413 (10)	R_3
			1400 TF		
1384 f	1360 (1)	t, γCH_2	1385 tf		t, γCH_2
1345 m	1335 (1)		1375 tf	1358 (1)	
1325 f			1318 TF	1325 (2)	
1290 f				1290 ep	
1260 F	1270 (10)	δCH	1265 m	1260 (4)	δCH
1237 TF			1243 f		
1185 m	1193 (7,5)	δNH	1212 m	1214 (2)	R_5
1168 m		δNH	1175 TF		δND_3
1150 F		rNH_3	1165 ep		δND_3
1110 m		rNH_3	1120 tf		
1090 TF	1099 (4)	δCH	1105 TF	1112 (8)	δCH
1058 tf			1074 m	1080 (3)	νCN
1030 F	1044 (4)	νCN			
1017 ep			1020 f	1028 ep	
987 m	995 (7,5)	R_6	1000 f	1001 (5)	R_6
			972 m	980 (5)	
958 TF	958 (6)	rCH_2	957 m		rCH_2
934 tf	930 (4)	R_7		915 (1)	R_7
908 m	900 (2)	γNH		895 ep	
856 TF	850 (3)	γNH, νCC	870 TF		δND
			842 m	837 (2)	νCC
821 ep		γCH	823 m		γCH
			815 m	818 ep	rND_3
807 TF			805 ep		
783 ep					
732 m	732 (2)	rCH_2	744 m	725 (0,5)	rCH_2
	680 (1)				
	645 (1)	R_8	650 ep	654 ep	R_8
640 f	637 (8)	$\nu CC + R_5$	627 ep	630 (3)	$\nu CC + R_5$
621 TF		R_9	620 TF		R_9 , γND
	482 (1)			460 (0,5)	
370 F	375 (1)	$\delta CCCN$	340 F	375 (0,5)	$\delta CCCN$
285 ep			277 m		
235 F			223 F		

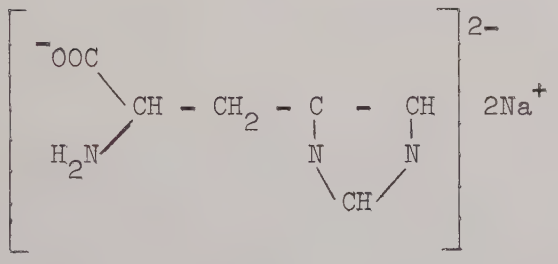
QUATRIEME PARTIE

SPECTRES DE VIBRATION DE L'HISTIDINE, DE SES CHLORHYDRATES ET DE SES SELS DE SODIUM

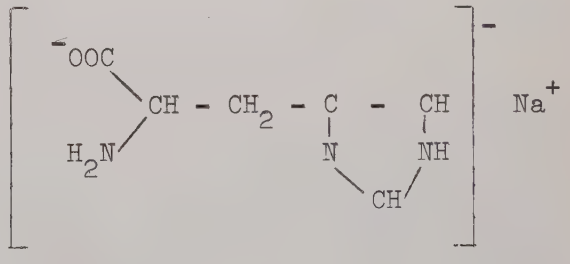
La molécule d'histidine est biologiquement très intéressante.

La présence simultanée de la fonction acide aminé et du noyau imidazole dans la molécule d'histidine lui donne la possibilité de former par exemple deux chlorhydrates et deux sels de sodium par gain ou perte d'un ou deux protons.

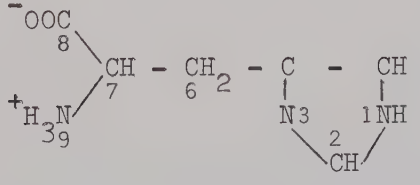
L'examen systématique de l'acide aminé, de ses chlorhydrates, de ses sels de sodium et des dérivés ^{N}deutériés correspondants permet l'attribution des spectres et la localisation des protons acides dans les chlorhydrates et dans l'acide aminé. Nous avons pu montrer que l'histidine existe en solution aqueuse et dans les cristaux sous forme d'ions bipolaires et que les sels de sodium et les chlorhydrates ont à l'état solide les structures suivantes :



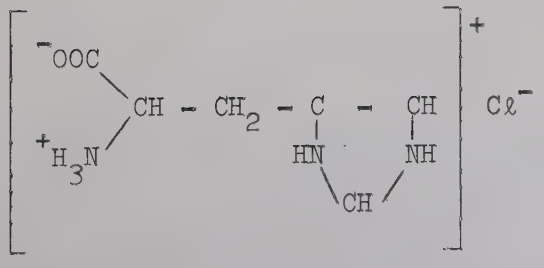
- Sel disodique -



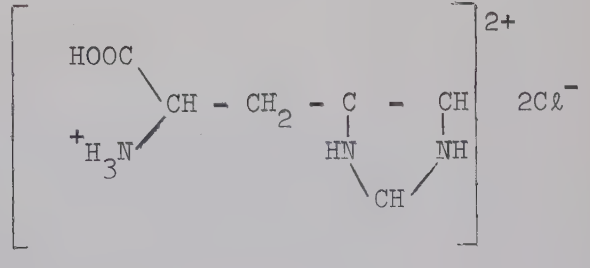
- Sel monosodique -



- histidine -



- Monochlorhydrate -



- Dichlorhydrate -

Les spectres de ces dérivés n'ont encore fait l'objet d'aucune analyse détaillée. LARSSON a donné le spectre infrarouge du monochlorhydrate d'histidine et a proposé quelques attributions par comparaison avec d'autres acides α aminés (58). La structure cristalline de ce composé a été déterminée par DONOHUE (26,27). Une étude par diffusion Raman de l'histidine en solution aqueuse a été publiée par GARFINKEL et EDSALL (37). CARLSON et BROWN ont examiné le spectre infrarouge entre 1800 et 800 cm^{-1} de l'histidine dans D_2O en fonction du pD (12, 13). Les résultats qu'ils obtiennent sont en parfait accord avec les constantes d'ionisation dont les valeurs dans D_2O sont respectivement égales à 2,05, 6,53, 9,79 et 13,93 pour l'ionisation des groupes carboxyliques, imidazolium, amino et imidazole (63, 68). Ces auteurs ont également étudié les complexes métal-histidine en solution aqueuse et ont essayé de préciser les sites de chelation en fonction du pD. Signalons que quelques structures cristallines de complexes histidine - métal ont été déterminées par rayons X (34, 35, 45, 55). Dans ces complexes l'histidine est coordinée suivant le métal soit par les atomes d'oxygène du groupement carboxylique soit par les atomes d'azote du groupement aminé ou du cycle imidazolique.

Etant donné l'importance du ligande histidine dans l'interaction métal - protéine, nous avons analysé les spectres infrarouges et Raman de cette molécule à l'état solide et les spectres Raman de la solution aqueuse à différents pH.

Nous avons étudié l'isomère optique L de l'histidine ainsi que le racémique DL à l'état solide. KOEGEL et coll. (53), examinant les spectres infrarouges de 50 acides aminés à l'état solide, observent des spectres identiques pour les deux formes optiquement actives D et L. Le racémique correspondant à la formation d'un nouveau composé de structure cristalline différente a un spectre infrarouge différent de celui de l'isomère optique.

TSUBOI (95) a pu distinguer trois variétés de composés racémiques suivant l'affinité relative et la force de l'interaction des isomères optiques l'un par rapport à l'autre.

Le spectre infrarouge de l'isomère optique L. histidine est très différent de celui du racémique (fig. 37). Ces modifications du spectre moléculaire attestent l'existence d'un nouveau composé de structure cristalline différente et indiquent que les interactions D,L sont différentes des interactions L,L ou D,D.

Par contre les spectres du L et du DL monochlorhydrate d'histidine publiés par TSUBOI (96) ne présentent pas de différence notable.

Après avoir présenté nos résultats expérimentaux et dénombré les vi-

brations, nous analyserons successivement les spectres de vibration entre 4000 et 1800 cm^{-1}, et 1800 et 200 cm^{-1}. L'interprétation des bandes observées que nous proposons est basée sur les critères suivants : comparaison des spectres infrarouges et Raman, effet de la deutériation et comparaison avec l'imidazole, le MIm, l'histamine et des acides α aminés plus simples (28, 93).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

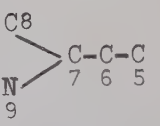
Les spectres infrarouges entre 3500 et 1800 cm^{-1} de l'histidine, de ses deux chlorhydrates et de leurs homologues N deutériés sont représentés sur la figure 35. Sur la figure 36 nous avons porté les spectres infrarouges des mono et di histidinates de sodium. La figure 37 représente les spectres infrarouges entre 1800 et 200 cm^{-1} des histidines L et DL et de quelques dérivés deutériés. Les mono et di chlorhydrates d'histidine hydrogénés et N deutériés ont donné les spectres infrarouges et Raman des figures 38 et 39. Enfin sur la figure 40, nous avons porté les spectres infrarouges et Raman des histidinates de sodium entre 1700 et 400 cm^{-1}. Les fréquences et les attributions de toutes les bandes observées sont rassemblées dans les tableaux XXXII à XXXVI.

CLASSEMENT ET DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

La structure géométrique de l'histidine n'est pas connue. La molécule ne possède aucun élément de symétrie, donc ses 54 vibrations normales sont toutes actives en absorption et en diffusion. Dans l'approximation des vibrations de groupe elles se divisent en :

a) 18 vibrations du noyau imidazolique dont 6 affectent principalement les liaisons CH, 3 la liaison NH, les autres étant des vibrations de valence et de déformation CC et CN. Ces vibrations sont analogues à celles du MIm.

b) 12 vibrations mettant en jeu les liaisons



c) 9 vibrations de valence et de déformation des liaisons CH de la chaîne $-CH_2-CH<$

d) 9 vibrations du groupement NH_3^+

e) 6 vibrations du groupement carboxylique COO^-.
Par addition ou soustraction d'un ion H^+ ou D^+ le nombre de vibrations varie de 3.

CHAPITRE I

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION ENTRE 4000 ET 1800 cm^{-1} DE L'HISTIDINE ET DE SES DERIVES PROTONES ET DEPROTONES

Dans cette région du spectre, on attend toutes les vibrations de valence mettant en jeu les atomes d'hydrogène et de deutérium. Nous analyserons successivement les vibrations νNH et νCH de l'histidine sous les différentes formes d'ionisation et dans différents états physiques.

I - VIBRATIONS νNH ALIPHATIQUE ET IMIDAZOLIQUE -

Dans l'ion bipolaire et dans les cations, les groupements NH_3^+ sont liés par liaisons hydrogène fortes. Ils donnent un massif large et intense qui se superpose au massif NH du noyau imidazole. Dans le cas du dichlorhydrate d'histidine, aux massifs νNH_3 et νNH, s'ajoute le massif νOH associé du groupement carboxylique. Par deutériation, l'ensemble des bandes se déplace vers les basses fréquences.

Ces massifs diffèrent par leur forme c'est-à-dire leur largeur, les positions de leurs sous-maximums et de leur centre ; cependant, il n'est pas possible de séparer les bandes dues aux groupements NH_3^+ de celles dues aux vibrateurs NH imidazoliques (fig. 35, tableau XXXII).

Ces observations s'expliquent par le fait que les combinaisons et harmoniques binaires donnant naissance aux sous-maximums ne sont pas aux mêmes positions pour tous les dérivés.

Les allures variées des massifs νNH reflètent la complexité des réseaux de liaisons hydrogène présentes dans les cristaux de ces composés. Par exemple, dans le monochlorhydrate d'histidine* dont la structure est connue (26, 27), on relève trois liaisons hydrogène NH...$C\ell^-$ (2,81 à 3,20 Å) et deux liaisons NH...O (2,69 et 2,83 Å).

---

*Notons que la bande intense à 3410 cm^{-1} sur le spectre du monochlorhydrate d'histidine est due à une molécule d'eau de cristallisation. Par deutériation, cette bande se déplace vers 2500 cm^{-1} (fig. 35, tableau XXXII).

Sur le spectre du sel monosodique de l'histidine, les vibrations νNH_2 n'apparaissent qu'en épaules du massif de valence νNH du groupement NH imidazolique (fig. 36). Le spectre n'est pas le même selon que ce composé est préparé à partir d'une solution aqueuse ou dans l'ammoniac liquide . Pour interpréter cette variation, deux hypothèses peuvent être envisagées : soit dans le milieu très basique d'amidure de sodium, il y a eu racémisation ; on sait en effet que la racémisation est facilitée en milieu basique, soit ce sel existe sous deux formes cristallines. Rappelons que les spectres de l'imidazolate de sodium préparé en solution aqueuse et en solution dans l'ammoniac liquide présentent des éclatements de bandes différents.

Enfin, les deux vibrations $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$ du sel disodique d'histidine sont facilement identifiées à 3350 et 3290 cm^{-1} (fig. 36). L'épaulement vers 3190 cm^{-1} peut être dû à l'harmonique 2 δNH_2 en résonance avec la vibration $\nu_s NH_2$. Les fréquences de ces vibrations indiquent que le groupement NH_2 est vraisemblablement libre. Pour ce composé, aucune variation spectrale n'est observée en modifiant la méthode de préparation. Dans ce cas, le milieu aqueux peut être suffisamment basique pour que la racémisation puisse avoir lieu. Cependant n'ayant pas mesuré le pouvoir rotatoire, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse.

II - VIBRATIONS DE VALENCE νCH ALIPHATIQUE ET IMIDAZOLIQUE -

Nous attendons deux vibrations νCH des groupes imidazoliques et trois vibrations νCH des groupements aliphatiques. Les absorptions de ces diverses vibrations νCH sont masquées par celles très intenses des groupements NH_3^+ et NH mais apparaissent nettement sur les spectres des composés N deutériés et sur les spectres Raman (fig. 35, tableau XXXII).

1°) Vibrations νCH imidazolique :

Les vibrations νCH imidazolique se comportent de la même façon que celles du MIm et de l'histamine. Elles sont observées sur le spectre infrarouge de l'histidine deutériée sur les atomes d'azote à 3145 et 3128 cm^{-1}. L'absorption la plus intense à 3128 cm^{-1} est attribuée au vibrateur CH en position 2; en effet elle disparaît par deutériation en cette position.

La protonation et la déprotonation du noyau imidazole perturbent fortement les fréquences des vibrations νCH. Par addition du proton, on retrouve sur le spectre Raman des deux chlorhydrates en solution le même phénomène de montée des fréquences νCH que celui déjà observé pour les autres composés imidazoliques (tableau XXXII). Par passage à l'état solide, une fréquence νCH baisse vers 3100 et 3085 cm^{-1} respectivement pour les mono et di chlorhydrates (fig. 35, tableau XXXII).

Les vibrations νCH sont masquées sur le spectre infrarouge du sel monosodique d'histidine ; une seule absorption pouvant leur correspondre est vue à 3060 cm^{-1} sur le spectre du sel disodique (fig. 36).

2°) Vibrations νCH aliphatique :

Le spectre infrarouge de l'histidine N deutériée présente deux absorptions à 2970 et 2890 cm^{-1} attribuées aux vibrations ν_a et $\nu_s CH_2$ et une très peu intense vers 2930 cm^{-1} (fig. 35, tableau XXXII).

Afin de localiser les vibrations de valence et de déformation du groupement CH tertiaire nous avons été amenée à faire l'analyse complète du spectre de vibration des acides isobutyriques $(CH_3)_2$-CH-COOH, $(CH_3)_2$-CD-COOH , de leurs dérivés deutériés sur l'oxygène ainsi que des sels de potassium et d'argent (7). Cette étude montre que la vibration νCH se situe vers 2930 cm^{-1} et que son intensité est faible en absorption mais est plus importante en diffusion. Nous avons depuis confirmé cette attribution par l'analyse du spectre de $(CD_3)_2$-CH-COOH et de son dérivé deutérié sur l'oxygène (5).

Nous attribuons donc la bande peu intense de l'histidine N deutériée à 2930 cm^{-1} au vibrateur CH tertiaire.

Sur le spectre Raman du sel monosodique d'histidine, on observe deux raies à 2967 et 2937 cm^{-1} qui se retrouvent vers 2910 et 2850 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du sel disodique (fig. 36).

En solution aqueuse, la protonation sur le cycle imidazolique et sur le groupement carboxylique déplace ces vibrations vers 2978 et 2953 cm^{-1}. Les fréquences νCH relevées sur les spectres infrarouges des chlorhydrates à l'état solide sont différentes des fréquences Raman observées pour les solutions aqueuses. Ces massifs νCH sont analogues à celui du dichlorhydrate d'histamine, ils présentent une seule bande intense vers 3000 cm^{-1} et quelques épaulements (fig. 35, tableau XXXII). Il ne nous est pas possible de préciser davantage l'attribution, mais nous devons souligner l'effet important du changement d'état d'ionisation sur ces fréquences νCH.

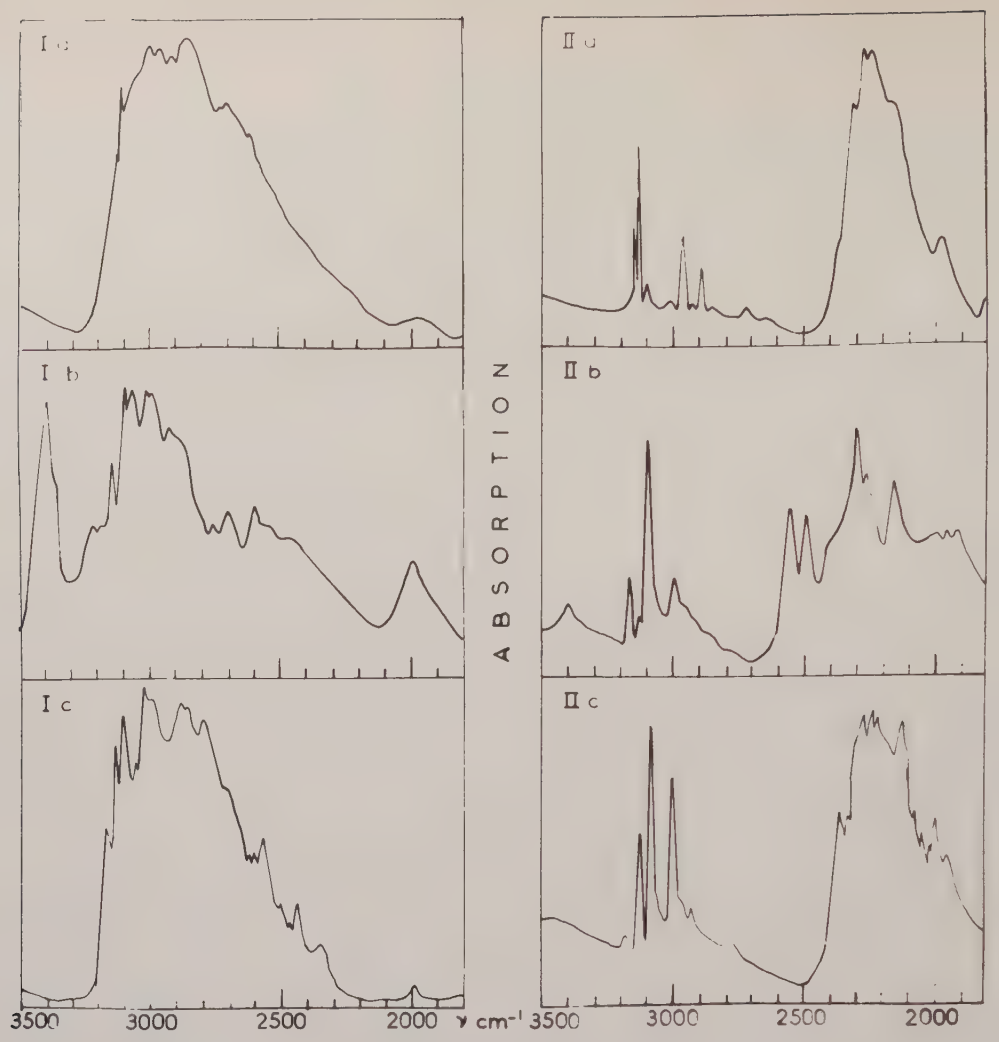


fig. 35 - Spectres infrarouges Ia) de l'histidine, Ib) de l'histidine 1 HCℓ, Ic) de l'histidine 2 HCℓ et IIa, IIb, IIc de leurs homologues N deutériés à l'état solide.

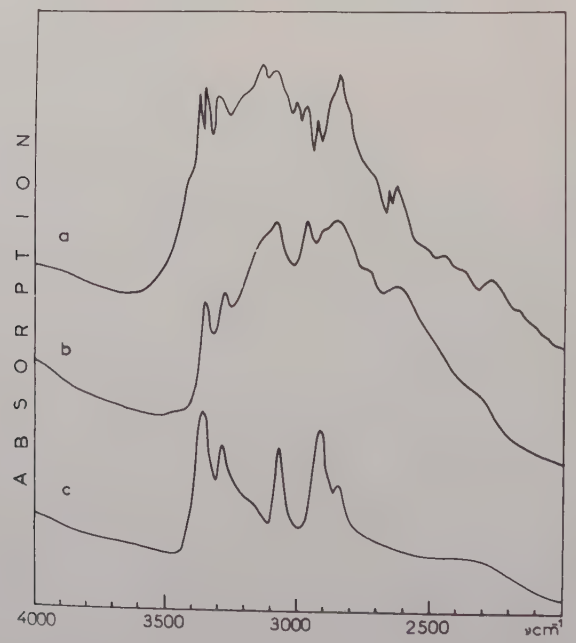


fig. 36 - Spectres infrarouges de l'histidine 1 Na a) préparé à partir d'une solution aqueuse b) préparé dans l'ammoniac liquide et c) de l'histidine 2 Na à l'état solide.

Tableau XXXII - Spectres infrarouges et Raman (4000-1700 cm^{-1}) de la L histidine et de ses chlorhydrates

Histidine	Histidine 1 HCℓ	Histidine 2 HCℓ	Histidine (D_4)	Histidine 1 DCℓ	Histidine 2 DCℓ
	3410 TF				
	3370 ep				
	3220 ep				
	3190 ep				
		3175 F			3185 tf
3145 ep	3160 F	3165 F	3145 m	3160 m	
3130 F		3135 F	3130 TF	3130 f	3130 m
	3110 F	3100 TF	3095 tf	3100 TF	
3070 F	3080 TF	3055 ep			3085 TF
3010 TF	3020 TF	3020 TF	3000 tf	2995 m	3000 F
2970 TF	3000 TF	2985 TF	2970 m	2960 ep	2960 ep
2930 F	2935 F		2930 f		
	2890 F	2885 TF	2890 m		
2870 TF		2865 TF	2830 tf	2855 tf	
		2795 TF			2780 tf
2740 F		2740 ep			
2710 F	2700 m	2710 ep	2720 tf		
2660 ep					
2625 ep	2600 m	2625 tf	2620 tf		
	2550 ep	2570 m		2550 TF	
		2510 ep		2480 TF	
		2440 TF		2380 ep	
			2360 ep		2355 m
					2325 ep
			2310 F	2315 ep	
				2295 TF	2280 TF
		2260 f	2265 TF		
			2240 TF	2245 F	2240 TF
					2215 TF
					2180 ep
			2160 F	2150 TF	2130 TF
				2060 m	2065 ep
				2030 m	2035 ep
2000 f	2000 m			2000 m	2000 m
			1980 m	1970 m	1980 m
		1935 f		1925 m	
1890 f		1845 f		1840 f	

Raman L Histidine (solide) 3142, 3128, 2968, 2918, 2890

L Histidine 1 HCℓ (solution aqueuse) : 3160, 2975, 2953, 2860

Histidine 2 HCℓ (solution auquese) : 3156, 2980 , 2953, 2875

CHAPITRE II

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION ENTRE 1800 ET 200 cm^{-1} DE L'HISTIDINE ET DE SES DERIVES PROTONES ET DEPROTONES

Nous discuterons successivement les vibrations du noyau imidazole et celles de la chaîne latérale de l'histidine et de ses dérivés.

Notons tout d'abord pour ces composés ioniques la complémentarité des spectres infrarouges et Raman dans cette gamme de fréquences. En effet, les vibrations de la partie acide aminé sont très intenses en absorption et ne sont pratiquement pas observées en diffusion. Par contre les vibrations du noyau imidazolique et du squelette moléculaire de la chaîne latérale sont facilement identifiées sur le spectre Raman.

I - VIBRATIONS DU NOYAU IMIDAZOLIQUE -

La connaissance approfondie des spectres de vibration de l'imidazole, du MIm et de leurs formes protonées, analysés dans les deux premières parties, nous permet d'interpréter les spectres de l'histidine et de ses dérivés (fig. 37 à 40).

Nous remarquons également une grande similitude des spectres Raman des chlorhydrates d'histidine avec celui du dichlorhydrate d'histamine ainsi que du spectre du sel monosodique d'histidine avec celui de l'histamine.

Les attributions que nous proposons sont rassemblées dans les tableaux XXXIII à XXXVI.

II - VIBRATIONS DE LA CHAINE LATERALE -

Nous distinguerons les vibrations du squelette moléculaire $N_9 \diagdown C_8 - C_7 - C_6 - C_5$, celles de la fonction acide aminé que nous discuterons en détail et enfin celles des groupements CH_2 et CH.

1°) Vibrations du squelette moléculaire :

Les raies Raman vers 1075, 860, 810 et 630 cm^{-1} sur le spectre du monochlorhydrate d'histidine sont attribuées aux vibrations de valence du squelette moléculaire $\begin{matrix} N \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{matrix} C - C - C$ (fig. 38, tableau XXXIV). La dernière peut être reliée à la vibration νC_5-C_6 couplée avec R_5, sa fréquence est voisine de celle observée dans le MIm. Ces vibrations sont relevées à des fréquences très proches sur les spectres de l'histidine, de son dichlorhydrate et de son sel monosodique. Par deutériation, elles sont déplacées à cause des couplages avec les vibrations rND_3 (fig. 37, 39, tableaux XXXIII, XXXIV, XXXVI).

2°) Vibrations du groupement carboxylique :

Les spectres d'absorption des acides α aminés présentent deux bandes fortes vers 1600 et 1400 cm^{-1} dues aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique du groupement carboxylique ionisé. Les bandes vers 1415 cm^{-1} sur les spectres de l'histidine et de son monochlorhydrate sont attribuées à $\nu_s COO$. L'interprétation de la région 1650-1550 cm^{-1} est compliquée par la présence des absorptions relatives à des vibrations du noyau et de déformation δNH_3. Nous attribuons, par comparaison avec les dichlorhydrates d'histamine et d'histidine, la bande la plus intense vers 1635 cm^{-1} à la vibration $\nu_a COO$ (fig. 37, 38, tableaux XXXIII, XXXIV). Nous devons noter une interaction des vibrations $\nu_a COO$ et $\delta_d NH_3$ de l'histidine et de son monochlorhydrate. Par deutériation, la vibration $\nu_a COO$ subit en effet un déplacement vers les basses fréquences; de plus dans les dérivés deutériés elle est très large, ce qui peut s'expliquer par la proximité de cette vibration avec les vibrations νND_3.

Les vibrations ν_a et $\nu_s COO$ des sels de sodium sont vues vers 1580, et 1415 cm^{-1}, c'est-à-dire à des fréquences très proches des sels de sodium des acides carboxyliques (fig. 40, tableau XXXVI).

Sur le spectre du dichlorhydrate d'histidine ces bandes disparaissent. Elles sont remplacées par trois absorptions caractéristiques du groupement COOH des acides carboxyliques (46). En effet la vibration $\nu C=O$ et les vibrations couplées δOH et $\nu C-O$ sont vues vers 1740, 1392, et 1223 cm^{-1} (fig. 39, tableau XXXV). La vibration $\nu C=O$ est peu perturbée par la deutériation; à l'état solide, sa fréquence descend vers 1724 cm^{-1} et l'absorption correspondante s'élargit ; ce phénomène, analogue à celui observé pour la vibration $\nu_a COO$ de l'histidine, s'explique par la proximité du massif νND_3.

La deutériation détruit le couplage des vibrations $\nu C-O$ et δOH ; les deux absorptions se déplacent : la vibration δOD est vue à 1010 cm^{-1} tandis que la vibration $\nu C-O$ n'est pas localisée. L'étude annexe des acides isobutyri-

ques $(CH_3)_2$-CH-COOH, $(CH_3)_2$-CH-COOD, $(CH_3)_2$-CD-COOH et $(CH_3)_2$-CD-COOD nous a permis de mettre en évidence un couplage entre les vibrations νC-O et δCH de l'acide $(CH_3)_2$-CH-COOD (7). En outre, DUPUY a montré que dans les chlorhydrates de glycine et d'alanine N deutériés la vibration νC-O interagit avec des mouvements des groupements CH_2 ou CH (29).

D'après ces résultats, la vibration νC-O du dichlorhydrate d'histidine N deutérié est attendue entre 1430 et 1350 cm^{-1} mais est certainement masquée par les vibrations de noyau R_3 ou R_4.

La vibration γOH est difficile à localiser avec précision ; elle doit être superposée avec l'absorption due à la vibration γNH vers 830 cm^{-1} (fig. 39, tableau XXXV). Notons comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre que la vibration de valence νOH n'est pas séparée de la vibration νNH.

Trois autres vibrations des groupements carboxyliques COO^- et COOH sont attendues entre 800 et 500 cm^{-1}. Ces vibrations, peu influencées par la deutériation et la protonation, sont localisées sur le spectre du monochlorhydrate d'histidine par exemple à 695, 610 et 530 cm^{-1} (fig. 38, tableau XXXIV).

La vibration de torsion de ces groupements carboxyliques n'est pas observée.

3°) Vibrations des groupements aminés NH_3^+ et NH_2:

a) vibrations du groupement NH_3^+

Dans les chlorhydrates d'histamine, les vibrations de déformation δNH_3 sont situées vers 1600 et 1500 cm^{-1}. Les absorptions à 1590 et 1460 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de la L histidine qui disparaissent par deutériation leur sont attribuées. Pour tous les dérivés étudiés, les positions de ces vibrations de déformation sont différentes ; notamment sur le spectre du racémique de l'histidine, elles sont vues à 1606 et 1536 cm^{-1} (fig. 37, tableau XXXIII). Les fréquences de ces vibrations sont certainement très sensibles à la structure cristalline et au système de liaison hydrogène.

L'attribution des vibration δND_3 a été longtemps débattue; nous proposons par comparaison avec les spectres de la glycine et des chlorhydrates d'histamine de placer pour les ions bipolaires aussi bien que pour les deux chlorhydrates ces vibrations vers 1170 cm^{-1} (tableaux XXXIII, XXXIV, XXXV).

Par analogie avec les spectres de la glycine et des chlorhydrates d'histamine, nous situons les deux vibrations de balancement rNH_3 de l'his-

tidine et de son monochlorhydrate entre 1150 et 1100 cm^{-1}. La protonation sur l'oxygène perturbe ces vibrations de balancement, on observe sur le spectre du dichlorhydrate d'histidine une seule bande entre 1150 et 1100 cm^{-1} et une nouvelle absorption à 1235 cm^{-1} (fig. 39, tableau XXXV).

DUPUY signale un phénomène analogue pour le chlorhydrate de phénylalanine (29) ; connaissant la structure cristalline de ce composé, il suggère une interaction entre un balancement rNH_3 et la vibration de balancement rCH_2. Nous proposons pour le dichlorhydrate d'histidine une interprétation analogue ; en effet la vibration rCH_2 vue vers 960 cm^{-1} sur les spectres infrarouges et Raman du monochlorhydrate d'histidine se déplace vers 775 cm^{-1} par addition d'un proton (fig. 38, 39, tableaux XXXIV, XXXV).

L'attribution des vibrations de balancement rND_3 est compliquée car elles aussi sont couplées. Par analogie avec la glycine, nous pensons que les vibrations rND_3 de l'histidine situées vers 845 et 825 cm^{-1} interagissent avec la vibration rCH_2 qui se déplace de 965 à 1027 cm^{-1}. Sur le spectre du monochlorhydrate d'histidine N deutérié, on observe le même phénomène, les deux composantes de ce couplage sont à 1040 et à 776 cm^{-1} ; le deuxième balancement, masqué par d'autres vibrations, n'est pas situé avec précision (fig. 38, tableau XXXIV).

Le spectre du dichlorhydrate d'histidine deutérié, entre 900 et 750 cm^{-1} est différent de ceux de l'histidine et de son monochlorhydrate (fig. 39). Un couplage analogue à celui mis en évidence par DUPUY pour le chlorhydrate de phénylalanine deutérié (29) est constaté entre les vibrations rND_3, rCH_2, νCN et νCC. Nous situons les quatre vibrations couplées à 1124*, 1038, 865 et 755 cm^{-1}. Un autre couplage entre les vibrations r_1ND_3 et νCC du groupement $N\text{-}C\text{-}CH_2$ est responsable des absorptions à 848 et 798 cm^{-1} (fig. 39) ; nous les désignons dans le tableau d'attribution XXXV par I et II.

b) vibration du groupement NH_2

L'interprétation des vibrations du groupement NH_2, des histidinates de sodium est donnée par analogie avec les résultats obtenus pour l'histamine et pour des sels de sodium d'acides α aminés plus simples.

La vibration de déformation δNH_2 des histidinates de sodium, attendue vers 1600 cm^{-1}, est masquée par l'absorption intense $\nu_a COO$. La vibration

---

*La bande à 1124 cm^{-1} n'est pas due à un reste de composé hydrogéné, mais correspond à une nouvelle vibration.

tNH_2 est située par comparaison avec l'histamine à 1150 cm^{-1} (fig. 40, tableau XXXVI). Enfin la vibration γNH_2 donne généralement une bande large et intense dont la fréquence est fonction de la force des liaisons intermoléculaires. L'étude des vibrations de valence νNH_2 des histidinates de sodium a montré que les groupements NH_2 sont libres ; nous attribuons donc la bande vers 900 cm^{-1} sur les spectres des deux sels à la vibration γNH_2.

4°) Vibration des groupements CH_2 et CH :

L'attribution de la vibration de déformation δCH_2 ne présente pas de difficulté. Elle se situe sur tous les spectres des dérivés de l'histidine que nous avons examinés vers 1440 cm^{-1} (fig.37 à 40, tableaux XXXIII à XXXVI).

Dans la région entre 1350 et 1250 cm^{-1} nous attendons, outre des vibrations du noyau imidazolique, deux vibrations de balancement du groupement CH_2 et deux vibrations de déformation du groupement CH.

Les bandes fortes à 1345, 1315 et 1272 cm^{-1} de l'histidine doivent être attribuées aux vibrations du groupe CH_2-CH. Il ne nous est pas possible de préciser davantage leur interprétation. Ces bandes sont retrouvées à des fréquences voisines sur les spectres des chlorhydrates et des sels de sodium mais avec des intensités relatives très différentes.(fig. 37 à 40, tableaux XXXIII à XXXVI). Le carbone en α du groupement acide aminé possède une charge partielle importante variable suivant l'état d'ionisation de ce groupement. Les variations d'intensité des bandes δCH par protonation ou déprotonation, traduisent les modifications de cette charge.

Enfin la vibration rCH_2 est observée sur le spectre infrarouge de l'histidine à 965 cm^{-1} ; comme nous l'avons déjà signalé, cette vibration est affectée à la fois par la deutériation et la protonation (fig. 37, tableau XXXIII).

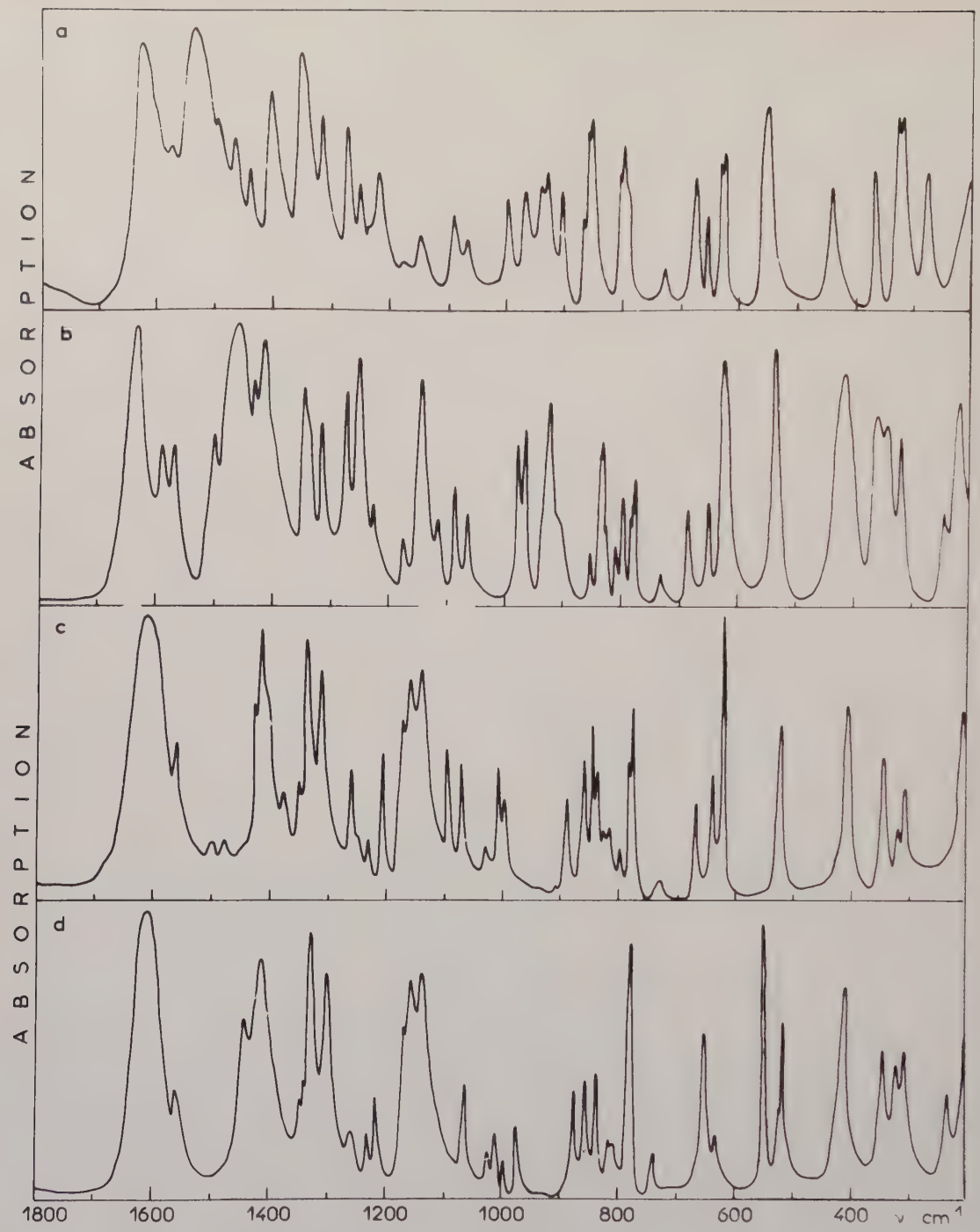


fig. 37 - Spectres infrarouges des a) D.L histidine b) L histidine c) L histidine (D_4)-1,9,9,9 et d) L histidine (D_5)-1,2,9,9,9. à l'état solide.

Tableau XXXIII - Spectres infrarouges et Raman (1300-200 cm^{-1}) de l'histidine et de ses dérivés deutériés à l'état solide.

Histidine			L-Histidine		
$DL_{(1)}$	L	Attribution	D_4	D_5	Attribution
1628 TF	1635 TF	$\nu_a COO$	1610 TF	1608 TF	$\nu_a COO^-$
1606 ep	1590 F	$\delta_a NH_3$			
1578 m (1578 m)	1568 F	R_1	1560 m	1558 m	R_1
1536 TF		$\delta_s NH_3$			
1499 ep (1498 f)	1498 F	R_2	1500 f	1515 f	
1468 m (1470 f)	1460 TF	$\delta_s NH_3$	1477 f		
1441 m (1439 f)	1428 m	δCH_2	1445 m	1442 F	δCH_2
1407 F (1405 f)	1415 TF	$\nu_s COO^-$	1417 TF	1415 TF	$\nu_s COO^-$
			1365 m		R_3
1355 TF (1350 F)	1345 TF		1332 TF	1330 TF	
1318 TF (1321 F)	1315 TF	δCH_2-CH,	1310 TF	1300 TF	δCH_2-CH,
1277 TF (1278 F)	1272 F	R_4			R_4
1253 F (1246 f)	1250 TF	δCH	1258 F		δCH
1222 F (1218 f)	1220 F	R_5	1204 F	1218 m	R_5
1180 f (1185 m)	1172 f	δNH	1173 ep	1170 ep	
1148 m (1150 f)	1145 TF	rNH_3	1157 TF	1156 TF	δND_3
	1113 m	rNH_3	1140 TF	1136 TF	
1092 F (1096 f)	1086 m	δCH	1094 F		δCH
1067 m (1070 m)	1062 m	νCN	1070 F	1067 F	νCN
			1027 m	1025 m	rCH_2
998 F (1000 f)	977 F	R_6	1005 F	1012 m	R_6
965 F (967 f)	965 F	rCH_2			
936 ep	936 ep				
927 F (925 f)	925 TF	R_7			
903 F (902 m)	908 ep	γNH			
			890 F	882 F	δND
868 ep					
858 TF (860 f)	853 m	νCC	860 F	860 F	νCC
851 TF			845 F	843 F	rND_3
	832 TF	γCH	837 F		γCH
			825 m		rND_2
805 ep (800 m)	808 m	νCC	815 f		
798 TF	797 TF	γCH	775 TF	780 TF	γCH
722 m (724 f)	733 m	δCOO	725 f	735 m	δCOO
672 F (680 tf)	685 F	R_8	665 m		R_8
650 m (654 m)	653 F	$\gamma COO, \nu CC$	640 F	655 F	$\gamma COO, \nu CC$
628 TF (626 f)	625 TF	R_9	625 TF	632 m	R_9
				550 TF	R_9
550 TF (544 m)	537 TF	$rCOO$	520 TF	520 TF	$rCOO^-$
442 F (445 m)	425 TF		406 TF	408 F	
367 F (368 m)	355 F		345 F	345 F	
324 TF	337 F		320 m	318 F	
314 TF (316 m)	315 F	δCCN	308 F	305 F	δCCN
275 F (266 m)					
	240 m			235 m	
	210 F			203 F	

(1) les nombres indiqués ( ) sont les fréquences Raman du DL histidine en poudre.

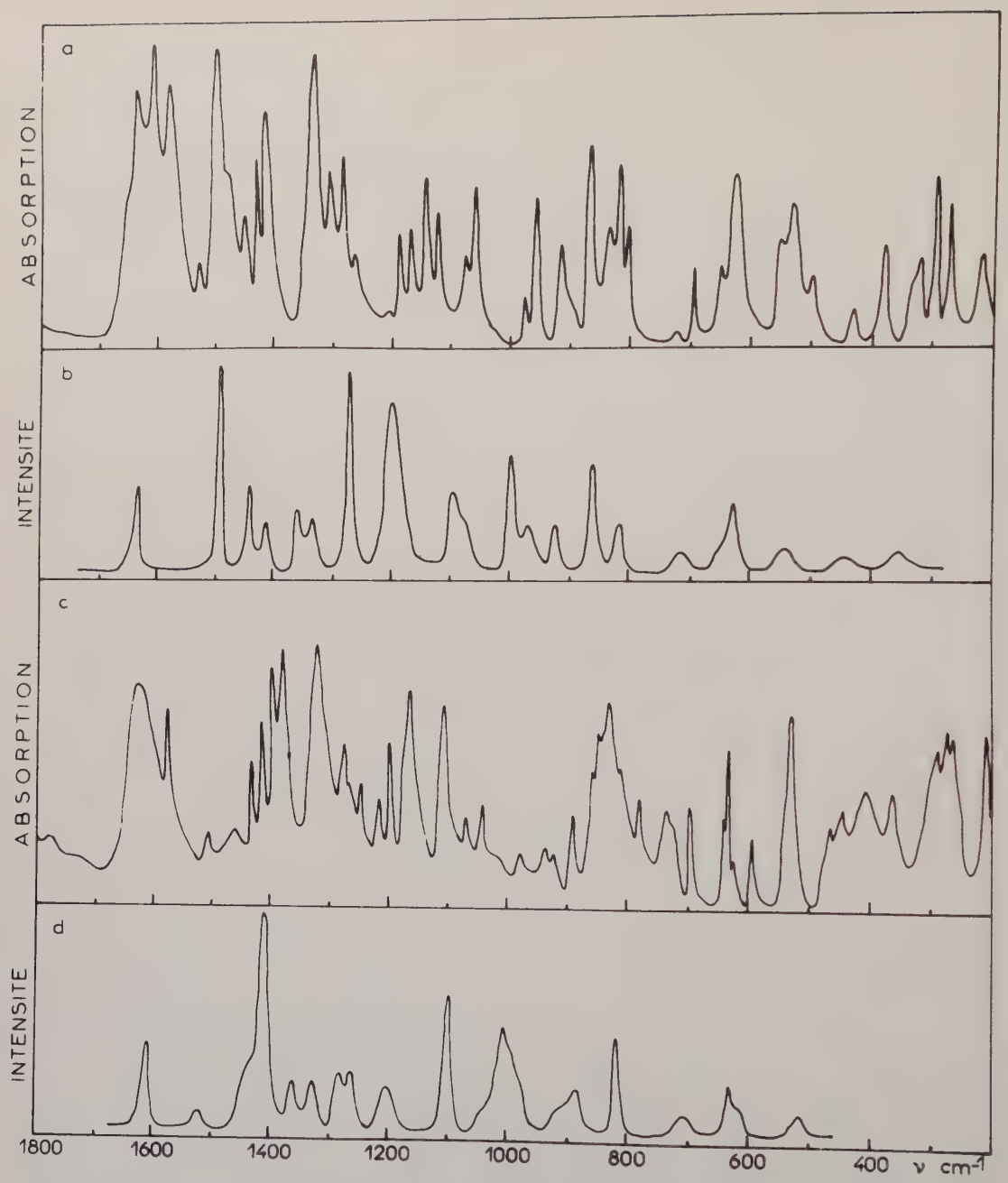


fig. 38 - Spectres infrarouges (a,c) et Raman (b,d) de l'histidine 1 HCℓ
a) état solide, b) solution aqueuse et de l'histidine 1 DCℓ
c) état solide, d) solution aqueuse.

Tableau XXXIV- Spectres infrarouges et Raman (1800-200 cm^{-1}) de l'histidine 1 HCℓ et 1 DCℓ.

Histidine 1 HCℓ			Histidine 1 DCℓ		
IR Solide	R Solution	Attribution	IR Solide	R Solution	Attribution
1655 ep		δH_2O			
1640 TF		$\nu_a COO$	1620 TF		$\nu_a COO$
1625 F	1634 (4)	R_1			
1608 TF		δNH_3			
1582 TF		δNH_3	1578 TF	1608 (3)	R_1
1530 f		R_2	1510 f	1527 (1)	R_2
1498 TF		$\delta_s NH_3$			
1480 ep	1494 (10)	R_3			
1450 m	1442 (4)	R_4			
1430 m		δCH_2	1435 F		δCH_2
1415 F	1412 (2)	$\nu_s COO$	1418 F		$\nu_s COO$
			1398 F	1413 (10)	R_3
			1380 F		R_4
	1360 (2)		1350 m	1361 (2)	
1335 TF	1338 (2)	δCH_2-CH	1346 m		
1310 m			1330 TF	1330 (2)	δCH_2-CH
1285 F		R_5 + νCC		1281 (2)	
1260 ep	1275 (10)	δCH	1273 m	1264 (2)	δCH
			1245 m		
1205 f			1215 f		δD_2O
1185 m	1197 (8)	δNH	1196 F	1203 (3)	R_5
1167 m		δNH	1175 ep		δND_2
1143 F		rNH_3	1165 TF		δND_3
1123 m		rNH_3			
1077 ep	1096 (3)	δCH_3	1105 TF	1100 (6)	δCH
1063 F	1075 ep	νCN	1065 m		νCN
			1040 m	1045 ep	rCH_3
				1012 (5)	R_6
975 ep	995 (5)	R_6	978 f	975 f	
958 F	962 (1)	rCH_2	935 f		
917 F	922 (2)	R_7 , γNH	920 f	913 ep	R_7
900 ep					
			890 m	880 (1)	δND
873 ep			860 ep		
867 TF	860 (5)	γNH + νCC	848 TF		
			842 TF		
832 m			832 TF	825 (4)	νCC
822 TF		γCH	810 ep		γCH
805 F	811 (2)	νCC			
			776 m		rND_3
			735 F		γND_3
695 m	708 (1)	δCOO	695 F	710 (1)	δCOO
645 m	650 ep		640 ep		
632 TF	633 (3)	νCC + R_5	632 TF	634 (2)	νCC + R_5
610 ep			622 ep	611 ep	
550 ep			590 m		γCOO
530 TF	530 (2)	rCOO	525 TF	517 (1)	rCOO
490 ep			470 f		
430 f	440 (1)		447 m		
377 F	365 (1)		405 f		
330 F			368 F		
324 F		δCCN			
295 TF			300 F		δCCN
272 F			280 F		
225 F			202 F		

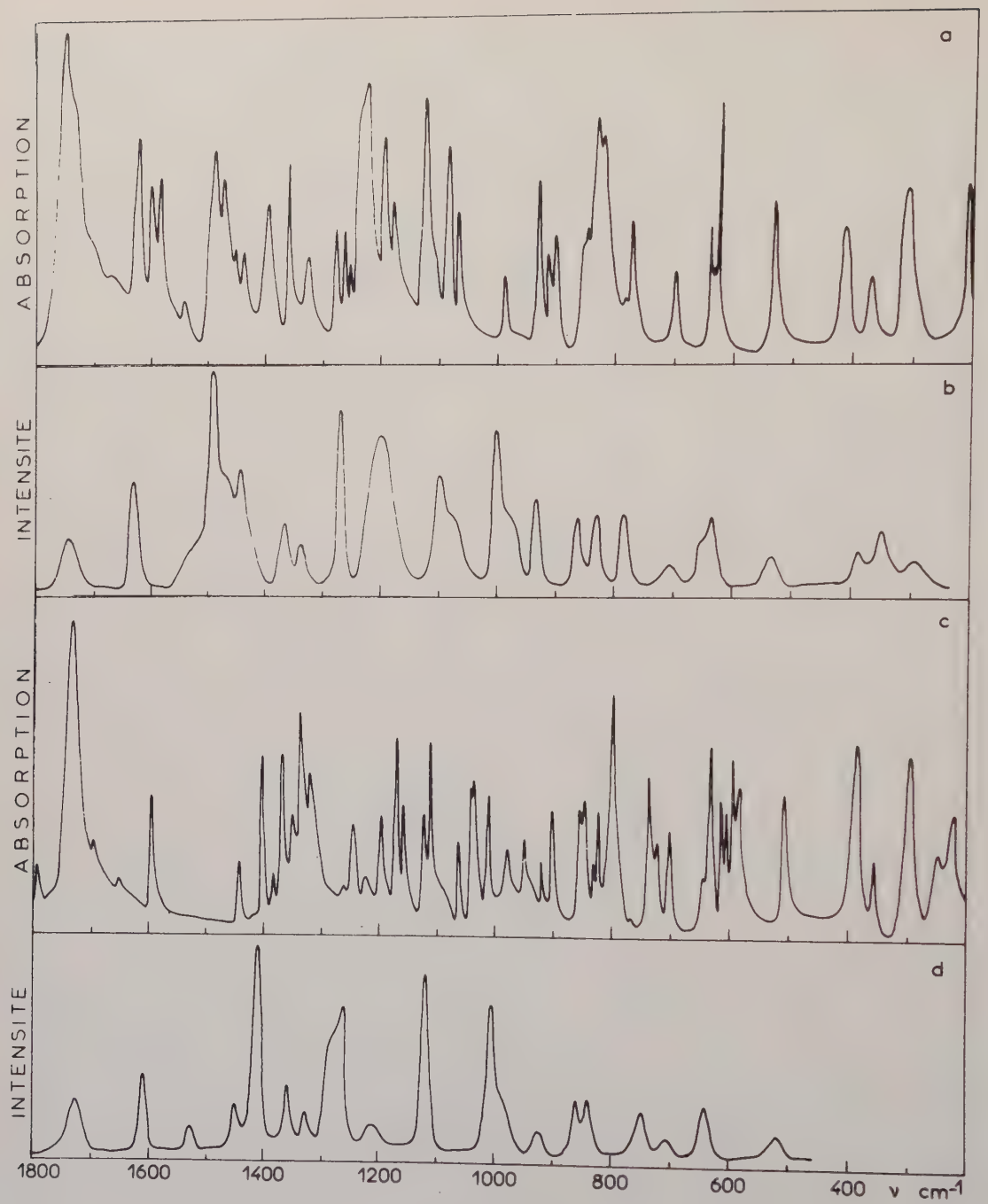


fig. 39 - Spectres infrarouges (a,c) et Raman (b,d) de l'histidine 2 HCℓ
a) état solide, b) solution aqueuse et de l'histidine 2 DCℓ
c) état solide, d) solution aqueuse.

Tableau XXXV - Spectres infrarouges et Raman (1800 - 200 cm^{-1}) de l'histidine 2 HCℓ et 2 DCℓ.

Histidine 2 HCℓ			Histidine 2 DCℓ		
IR Solide	R Solution	Attribution	IR Solide	R Solution	Attribution
1740 TF	1742 (2)	νC=O	1724 TF		νC=O
1620 TF	1635 (5)	R_1			
1595 F		δNH_3	1595 F	1608 (2)	R_1
1580 F		δNH_3			
1535 f	1530 ep	R_2		1526 (1)	R_2
1487 TF	1490 (10)	δNH_3 , R_3			
1470 F					
1450 m	1456 ep				
1435 m	1445 ep	δCH_2	1440 m	1447 ep	δCH_2
			1403 TF	1415 (10)	R_3
1392 F		δOH + νC-O	1384 tf		
1355 F	1371 (2)	δCH_2-CH	1366 TF	1362 (3)	R_4
1325 m	1338 (1)		1347 m		
			1335 TF		δCH_2-CH
			1320 ep	1326 (1)	
				1280 ep	
1275 m		R_5 + νCC	1260 tf	1264 (6)	δCH
1260 m	1277 (8)	δCH			
1252 m			1248 m		
1235 ep		rNH_3			
1223 TF		νC-O			
1194 TF	1200 (7)	δNH	1196 m	1206 (2)	R_5 + νCC
1177 F		δNH	1168 TF		δND_3
1124 TF		rNH_3	1153 m		δND_3
			1124 m		I
1085 TF	1100 (6)	δCH	1113 TF	1115 (8)	δCH
1065 F	1068 ep	νCN	1060 m		νCN
			1038 F		I
988 m	1000 (7)	R_6	1010 F	1006 (6)	R_6 + δOD
	970 ep		975 m	975 ep	
930 F	930 (3)	R_7	948 m		
911 m		γNH_2	920 m	917 (1)	R_7
900 m			902 m		δND
			895 ep		
852 ep	860 (2)	νCC	852 F	865 (2)	I
848 m		γOH,	848 F	840 (2)	II
830 TF	835 (2)	γNH + νCC,			
820 TF		γCH	825 m		γCH
			798 TF		II
774 TF	780 (2)	rCH_2		755 (2)	I
			735 F		
695 m	700 (1)	δCOO	705 m	700 (1)	δCOO
639 m	650 ep	R_8,			
633 f	635 (2)	νCC,	633 F	645 (2)	νCC, R_8
626 TF		R_9, γCCO	625 ep		R_9
			610 ep		γOD, γCCO
			603 ep		γND
			590 F		
533 F	522 (1)	δCCO	510 F	508 (1)	δCCO
407 F	382 (1)		383 F		
361 m	352 (1)		350 F		
303 F	293 (0,5)	δCCN	293		δCCN
226 m			250 ep		
204 m			220 m		

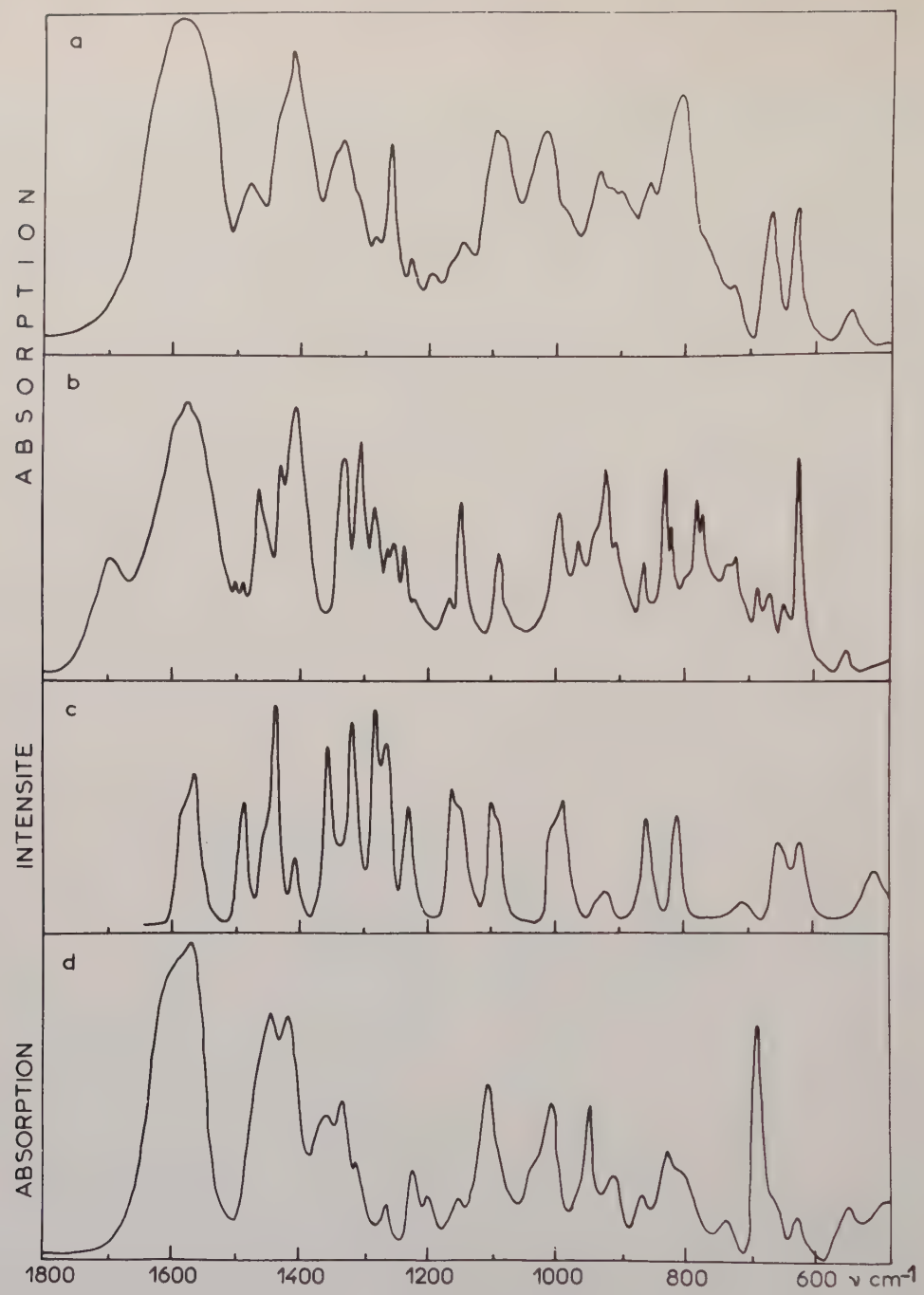


fig. 40 - Spectres infrarouges (a,b,d) et Raman (c) de l'histidine 1 Na (a,b) état solide, a) préparé dans l'ammoniac liquide, b) préparé à partir d'une solution aqueuse, c) en solution aqueuse et de l'histidine 2 Na, d) état solide.

Tableau XXXVI - Spectres infrarouges et Raman (1800-400 cm^{-1}) des sels de sodium de l'histidine.

Histidine 1 Na					
Infrarouge I	Infrarouge II	Raman NaOH	Raman NaOD	Attribution	Histidine 2 Na
	1600 ep			δNH_2	1600 ep
1580 TF	1585 TF	1590 ep		$\nu_a COO$	
					1570 TF
	1565 ep	1572 (6)	1566 (7)	R_1	
1475 m	1468 TF	1490 (5)	1480 (5)	R_2	
	1460 ep				
1435 ep	1432 ep	1443 (10)	1442 (6)	δCH_2	1447 F
1413 TF	1410 TF	1410 (2)	1408 (5)	$\nu_s COO$	1420 F
			1374 (7)	R_3	
1350 ep		1358 (8)			1355 ep
1335 F	1333 F				1335 F
1315 ep	1310 TF	1323 (9)	1320 (10)	R_4 , δCH_2-CH	1310 ep
1285 f	1285 m	1285 (10)	1274 (5)		
1260 F	1267 m	1268 (8)	1262 ep	δCH	1260 m
	1255 m				
1228 f	1240 m	1235 (5)	1236 (2)	R_5	1222 F
1195 f					
	1175 f	1162 (6)		δNH	
	1170 f				
1150 m	1150 TF	1148 ep		tNH_2	1150 m
			1127 (1)		
1100 TF	1097 TF	1107 (5)			
	1092 TF	1099 ep	1100 (5)	δCH	1105 TF
1088 TF	1077 ep		1067 (1)	νCN	
1020 TF			1025 (5)		1030 ep
		1008 ep		R_6	1005 TF
990 ep	998 TF	998 (5)	1003 ep		
	968 m		960 ep	rCH_2	
935 F	937 ep	937 ep			948 TF
920 m	926 F	917 (1)	916 (1)	R_7	
905 ep	908 ep			γNH_2	905 m
860 m	867 m	863 (4)	870 ep	νCC	865 m
	832 TF		828 (6)		
810 TF	822 ep	816 (4)	812 ep	νCC , γCH	822 F
775 ep	781 TF			γCH	
	773 TF				
	688 m	710 (1)	710 (1)	δCOO	685 TF
665 F	670 m	660 (3)	650 (3)	R_8 + νCC	665 ep
	649 m				
625 TF	626 TF	622 (3)	613 ep	R_9	627 m
545 m	553 tf	530 (2)			550 f

I - préparé dans NH_3 liquide

II - en solution aqueuse.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons analysé les spectres de vibration entre 4000 et 200 cm^{-1} de l'imidazole, du méthyl 4(5) imidazole, de l'histamine, de l'histidine, de leurs formes protonées ainsi que de quelques sels de sodium.

Nous avons identifié les vingt et une vibrations fondamentales de l'imidazole, et distingué les quinze vibrations planes A' des six vibrations hors du plan A". Par étude comparée des quatre espèces isotopiques : imidazole, imidazole (D)-1, imidazole (D_3)-2,4,5, imidazole (D_4) et de quelques dérivés tri halogénés de l'imidazole, nous avons attribué les fréquences fondamentales aux vibrations des groupements CH, NH et du noyau. Les seules vibrations relativement pures pour lesquelles le classement effectué dans l'approximation des vibrations de groupe est justifié, sont les vibrations de valence νCH, les vibrations planes de noyau R_5 et R_6 et la vibration de déformation γNH; toutes les autres vibrations interagissent plus ou moins les unes avec les autres. En particulier, nous avons montré qu'il existe un couplage entre certaines vibrations planes du noyau et les vibrations de déformation δNH et δCH ainsi qu'une interaction forte entre les vibrations γCH et les vibrations de noyau de symétrie A".

D'autre part, nous avons mis en évidence une transition chaude pour la bande νNH "libre" de l'imidazole.

L'analyse des spectres entre 4000 et 200 cm^{-1} des méthyl 4(5) imidazole, méthyl 4(5) imidazole (D)-1, méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4) et méthyl 4(5) imidazole (D_3)-1,2,5 (4) a permis d'identifier la plupart des trente vibrations fondamentales. Les fréquences attribuées aux vibrations du groupement méthyle varient peu quand on deutérie sur les atomes de carbone du cycle. Parmi les mouvements du noyau, seules les vibrations νCH, et γNH paraissent assez pures. Les fréquences des vibrations analogues de l'imidazole et du méthyl 4(5) imidazole sont en général comparables. Les couplages observés pour l'imidazole se retrouvent pour le dérivé méthylé. En outre, des interactions supplémentaires déplacent certaines vibrations : en particulier la vibration R_5 est fortement perturbée par la vibration de valence νCC du groupement CH_3-C.

L'examen de la bande νNH libre du méthyl 4(5) imidazole, joint à la comparaison des spectres complets de ce composé sous différents états physiques, montre que le méthyl 4(5) imidazole existe à l'état liquide et en solution sous deux formes tautomères. En opposition, à l'état solide, une seule forme est mise en évidence.

L'étude de l'imidazole et du méthyl 4(5) imidazole dans les différents états physiques a permis de déterminer l'influence de la liaison hydrogène sur le spectre de vibration. Les vibrations de valence νNH et de déformation hors du plan γNH sont très sensibles à la formation de liaison hydrogène : leurs fréquences se déplacent considérablement alors que celle de la vibration de déformation plane bouge peu.

La liaison hydrogène NH...N des imidazoles autoassociés est forte, elle est caractérisée à l'état solide par la courte distance N...N = 2,86 Å (69). A l'état liquide, une deuxième forme d'interaction du type NH...électrons π, plus faible que la précédente, a été relevée. L'analyse du massif d'absorption νNH de l'imidazole et de ses dérivés conduit à une interprétation différente de celles proposées précédemment. Nos résultats expérimentaux, en effet, ne sont pas compatibles avec l'hypothèse d'un transfert de proton suggérée par OTTING (73) ni avec celle d'un effet tunnel du proton entre les deux puits de potentiel de la liaison hydrogène NH...N avancée par ZIMMERMANN (102). L'examen par PERCHARD et NOVAK (77) de l'influence de la deutériation et de la température sur les bandes observées dans le lointain infrarouge montre que les bandes multiples du massif νNH ne proviennent pas d'une interaction de la vibration νNH avec les vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène. La multiplicité des bandes du massif νNH de l'imidazole solide est principalement due à des combinaisons des vibrations internes interagissant avec la vibration fondamentale νNH dont l'anharmonicité est accrue par formation de liaison hydrogène.

L'imidazole par son azote tertiaire "N_3", peut fixer un proton pour donner un cation imidazolium. La plupart des vibrations fondamentales des ions imidazolium et méthyl 4 imidazolium ont pu être identifiées par comparaison des spectres infrarouges et Raman des sels du type ImH^+X^- où X^- désigne les anions Cl^-, $SnCl_6^{--}$, $SbCl_6^-$ et $(C_6H_5)_4\ B^-$. L'étude des vibrations de valence νNH et de déformation γNH des sels hydrogénés à l'état solide dans des matrices du composé N deutérié met en évidence l'existence de groupements NH non équivalents.

La comparaison des spectres des cations imidazolium, méthyl 1 et méthyl 4 imidazolium avec ceux des bases montre que les vibrations les plus affectées par l'addition d'un proton sont les vibrations de valence νCH et les

vibrations de noyau dont les fréquences s'élèvent de 40 à 80 cm^{-1}. Ces variations de fréquences traduisent les perturbations des densités électroniques. En ce qui concerne les vibrations de noyau, l'analyse des spectres des bases protonées et de leurs homologues N deutériés indique qu'à l'effet électronique correspondant à la modification des constantes de forces, s'ajoute l'effet mécanique causé par l'introduction d'un nouveau vibrateur.

En outre l'étude spectroscopique des ions imidazoliums placés dans différents environnements, c'est-à-dire associés à différents anions, prouve la présence de liaisons hydrogène NH...X^- de forces différentes. La variation des fréquences des vibrations de valence νNH et de déformation γNH montre que dans les chlorhydrates à l'état solide, le cation imidazolium est associé aux ions Cl^- par liaisons NH...Cl moyennement fortes et qu'en opposition dans les sels formés avec les anions volumineux, le cation imidazolium est pratiquement libre.

Les fréquences des vibrations de valence νCH sont elles aussi influencées par l'environnement et l'état physique du sel. Des interactions CH...Cl^- du type liaison hydrogène sont mises en évidence dans les chlorhydrates à l'état solide.

La complexité du massif νNH des chlorhydrates est interprétée par le même mécanisme d'interaction que celui déjà invoqué dans le cas de l'imidazole.

La connaissance approfondie des spectres de vibration de l'imidazole, du méthyl 4(5) imidazole et de leurs cations nous a facilité la compréhension des spectres de l'histamine, de l'histidine et de leurs formes protonées et déprotonées. Les attributions que nous proposons concernent d'une part les vibrations propres à la chaîne latérale et d'autre part les vibrations dues plus particulièrement au noyau imidazolique. Une très grande similitude des fréquences de ces dernières vibrations avec celles du méthyl 4(5) imidazole est trouvée. L'interprétation des spectres que nous avons donnée a été rendue possible, comme nous l'avons déjà souligné au cours de la discussion, grâce à l'utilisation simultanée des spectroscopies d'absorption et de diffusion.

En outre, cette analyse vibrationnelle nous a permis de préciser les sites de protonation et de localiser les protons acides de ces composés à l'état solide et en solution aqueuse.

Dans les cristaux de ces molécules, des réseaux complexes de liaisons hydrogène NH...X inter et intramoléculaires, de nature et de force différentes coexistent. Les massifs d'absorption observés dans la région de 3000 cm^{-1} résultent de la superposition d'absorptions larges dues aux vibrateurs NH ou OH

associés. Il est donc difficile de trouver une relation entre l'allure des massifs et les réseaux de liaisons hydrogène présents dans la structure. Cependant en étudiant l'histamine dans différents états physiques et en examinant des solutions d'amines aliphatiques dans le pyrrole, le méthyl 1 imidazole et l'imidazole nous avons pu préciser la forme d'interaction dans l'histamine liquide et solide. Nos résultats nous conduisent à admettre que le groupement NH de l'histamine est fixé sur le doublet libre de l'azote amino d'une molécule voisine et non pas sur celui de l'azote pyridinique.

APPENDICE I

REGLE DU PRODUIT ET DE LA SOMME

Afin de vérifier nos attributions, nous avons utilisé les règles du produit et de la somme.

TELLER et REDLICH (47) ont montré que pour deux molécules isotopiques le produit des fréquences ν_i de toutes les vibrations d'un type de symétrie donné dépend seulement des masses et de la structure géométrique de la molécule. Pour que cette règle s'applique parfaitement, il faut tenir compte de toutes les vibrations internes et externes et corriger les fréquences du facteur d'anharmonicité.

Pour deux molécules isotopiques, le produit des valeurs $\frac{\nu'_i}{\nu_i}$ de toutes les vibrations d'une même classe de symétrie est tel que :

$$\prod_i \frac{\nu'_i}{\nu_i} = \left[\left(\frac{m_\alpha}{m'_\alpha} \right)^a \left(\frac{M'}{M} \right)^t \left(\frac{I'_x}{I_x} \right)^{r_x} \left(\frac{I'_y}{I_y} \right)^{r_y} \left(\frac{I_z}{I_z} \right)^{r_z} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ν_i : fréquence de la ième vibration de la molécule hydrogénée

m_α : masse de l'atome α (ici H)

a : nombre de degrés de liberté de l'atome α dans la classe de symétrie considérée

M : masse totale de la molécule hydrogénée

t : nombre de translations dans la classe de symétrie considérée

I_x I_y I_z : moments d'inertie de la molécule hydrogénée par rapport aux axes O_x, O_y, O_z

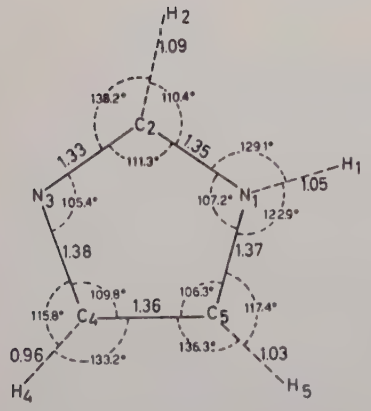
r_x r_y r_z : nombres de rotations autour de O_x, O_y, O_z dans la classe de symétrie considérée.

Les notations ν'_i, m'_α, M', I'_x, I'_y, I'_z de même signification se rapportent à la molécule deutériée.

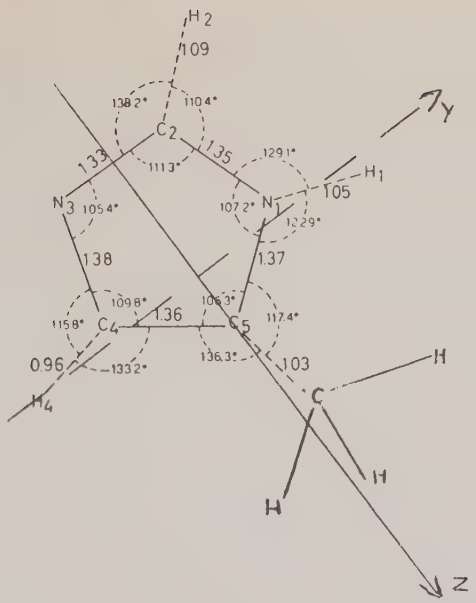
Nous avons appliqué cette règle aux fréquences de vibration de l'imidazole, du méthyl 4(5) imidazole et du chlorhydrate d'imidazolium. L'application stricte pour ces molécules à l'état solide n'est pas possible car nous ne connaissons pas les facteurs de correction d'anharmonicité, ni les fréquences de toutes les vibrations externes.

Dans le cas de l'imidazole et du MIm qui appartiennent au groupe de symétrie C_s, pour la classe A', t = 2 , r_z = 1 et pour la classe A",t = 1, r_x = 1 et r_y = 1. Pour le chlorhydrate d'imidazolium qui appartient au groupe C_{2v} pour la classe A_1 t = 1, pour la classe B_1 t = 1, r_y = 1 et pour la classe B_2 t = 1, r_x = 1.

Seule la structure de l'imidazole a été déterminée par rayons X (69). Pour calculer les moments d'inertie des molécules de MIm et de chlorhydrate d'imidazolium nous avons choisi les distances interatomiques et les angles indiqués sur les figures ci-après ; dans les tableaux suivants, nous avons rapporté les valeurs des moments d'inertie puis celles des produits de TELLER, REDLICH.



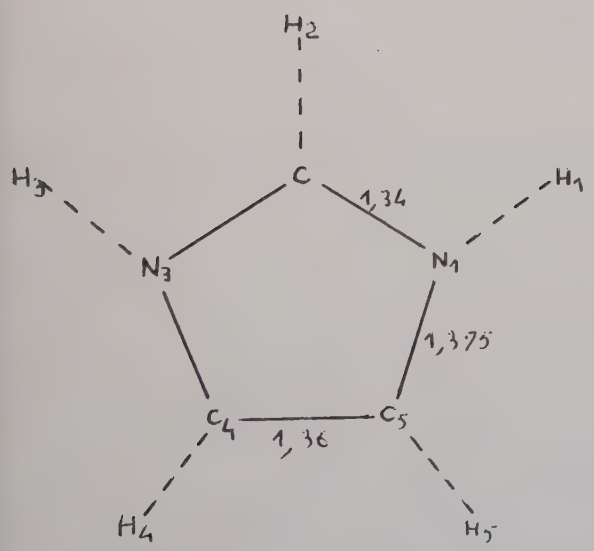
COMPOSES	U ma $A^{\circ 2}$		
	I_A	I_B	I_C
Imidazole	54,8	54,8	109,6
Imidazole (D)-1	59,1	55,4	114,5
Imidazole (D_3)2,4,5	58,5	66,6	125,3
Imidazole (D_4)	62,9	67,2	130,1



Méthyl 5 imidazole

Méthyl 4 imidazole

Composés	I_x	I_y	I_z	I_x	I_y	I_z
MIm	199,3	145,7	56,70	199,6	147,5	55,2
MIm (D)-1	203,5	145,8	60,8	206,1	152,6	56,7
MIm (D_2)-2,5(4)	210,3	150,1	63,2	210,7	153,0	60,9
MIm (D_3)	214,5	150,2	67,4	217,1	157,8	62,5



Composés	U ma $Å^2$		
	I_A	I_B	I_C
Im H^+	58	52,6	110,6
Im$(D_2)^+$-1,3	62,8	57,4	120,3

Valeur du produit de Teller-Redlich	Paires de molécules isotopiques					
	Imidazole (D)-1		Imidazole (D_4)		Imidazole (D_3)	
	Imidazole		Imidazole		Imidazole	
	A'	A"	A'	A"	A'	A"
Calculée	0,527	0,744	0,071	0,305	0,136	0,411
Observée	0,494	0,711	0,084	0,290	0,169	0,410

Valeur du produit de Teller-Redlich	Paires de molécules isotopiques					
	$\frac{MIm(D)-1}{MIm}$		$\frac{MIm(D_3)}{MIm}$		$\frac{MIm(D_2)}{MIm}$	
	A'	A"	A'	A"	A'	A"
M4Im Calculée	0,514	0,733	0,135	0,395	0,262	0,541
M5Im	0,511	0,737	0,134	0,398	0,262	0,542
Observée	0,545	0,711	0,145	0,404	0,279	0,558

Valeur du produit de Teller-Redlich	$\frac{Im(D_2)^+-1,3}{Im\ H^+}$		
Symétrie	A_1	B_1	B_2
Calculée	0,507	0,529	0,749
Observée	0,516	0,541	0,743

Comme le montrent ces tableaux, les valeurs calculées et observées diffèrent légèrement. Cependant, les écarts étant faibles nous pouvons penser que nos attributions sont correctes.

D'autre part, les carrés des fréquences, dans chaque classe de symétrie, des espèces isotopiques doivent obéir à la règle de la somme de Décius-Wilson (22). La somme des carrés des fréquences de l'imidazole et de l'imidazole (D_4) doit être égale à celle de l'imidazole (D)-1 et de l'imidazole (D_3)-2,4,5. Il en est de même pour les MIm. Cette règle est au contraire de la précédente, sensible aux vibrations de haute fréquence.

		10^6 cm^{-2}	
		A'	A''
$\Sigma\nu^2$ imidazole + $\Sigma\nu^2$ imidazole (D_4)	=	88,804	6,278
$\Sigma\nu^2$ imidazole (D)-1 + $\Sigma\nu^2$ imidazole (D_3)	=	88,804	6,277
$\Sigma\nu^2$ MIm + $\Sigma\nu^2$ MIm (D_3)	=	83,91	11,359
$\Sigma\nu^2$ MIm (D)-1 + $\Sigma\nu^2$ MIm (D_2)	=	83,98	11,334

Ces résultats semblent satisfaisants.

APPENDICE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. COMPOSES

Nous indiquerons en premier lieu les méthodes de préparation et de purification des composés puis celles de vérification du taux de deutériation.

a) Préparation et purification des composés

L'imidazole provenant des maisons Eastman Organic Chemicals ou Fluka a été purifié par sublimation sous pression réduite.

L'imidazole (D)-1 a été obtenu par échange rapide avec D_2O. L'eau a été évaporée et le produit séché sous vide. Le taux d'échange NH/ND est d'environ 95 %.

L'imidazole (D_4) a été préparé par deux échanges de 3 heures avec D_2O à 250°C à l'autoclave (42). Les méthodes précédentes d'extraction et de purification ont été employées. La substitution des hydrogènes en position 2, 4, 5 par des deutériums est complète et celle en position 1 est de 95 %. A partir du dérivé précédent, nous avons préparé l'imidazole (D_3)-2,4,5 par échange rapide avec H_2O pour éviter la substitution en position 2; la solution d'imidazole (D_4) dans H_2O a été évaporée immédiatement et le produit obtenu séché sous vide. L'échange ND/NH est total.

Les méthyl 4(5) imidazole et méthyl 4(5) imidazole (D_2)-2,5(4) nous ont été fournis par DIZABO du laboratoire de Spectrochimie Moléculaire à Paris (24). L'échange CH/CD pour ce dernier composé est supérieur à 95 %. Les méthyl 4(5) imidazole (D)-1 et méthyl 4(5) imidazole ont été obtenus par échange avec D_2O. L'eau a été évaporée et le produit séché sous vide. Le taux isotopique ND/NH est d'environ 95 %.

Les bromo 4(5) et phényl 4(5) imidazoles nous ont été donnés par IMBACH du Laboratoire du Professeur JACQUIER à Montpellier.

Le nitro 4(5) imidazole a été préparé par action d'un mélange d'acide sulfurique et nitrique fumant sur l'imidazole (31). Les microdosages du carbone, de l'azote et de l'hydrogène effectués au centre de microanalyses du C.N.R.S. à Thiais donnent des résultats corrects.

Les chlorhydrates d'imidazolium et de méthyl 4 imidazolium ont été obtenus par passage d'un courant de gaz chlorhydrique HCℓ ou DCℓ dans une solution d'imidazole ou méthyl 4(5) imidazole ou de leurs dérivés N deutériés dans l'éther. Le sel formé précipite, il est séparé de la solution par distillation de l'éther et séché sous vide. Ces composés ont également été préparés par évaporation sous vide d'une solution aqueuse d'imidazole ou de méthyl 4(5) imidazole dans l'acide chlorhydrique HCℓ ou DCℓ.

Les tétraphényl borates d'imidazolium, méthyl 1 imidazolium, méthyl 4 imidazolium et bromo 4 imidazolium ont été obtenus par addition en quantités stoechiométriques de tétraphénylborate de sodium à une solution chlorhydrique de la base correspondante. Les composés N deutériés ont été préparés en solution chlorhydrique DCℓ. Le sel blanc formé précipite ; il est séparé puis séché sous vide. Pour certains composés, les dosages du carbone de l'azote et du bore ont été effectués ; les résultats sont corrects :

$(C_6H_5)_4\ B^-$, MlImH$^+$: blanc Exp (%) C 83,56 ; H 6,55 ; N 7,05 ; B 2,81. calc (%) C 84 ; H 6,7 ; N 7 ; B 2,5.

$(C_6H_5)_4\ B^-$, ImH$^+$: blanc Exp (%) C 83,48 ; H 6,20 ; N 7,24 ; B 3,03. calc (%) C 83,6 ; H 6,70 ; N 7,2 ; B 2,60.

Les hexachlorostannates et hexachloroantimoniates d'imidazolium, méthyl 1 imidazolium et méthyl 4 imidazolium ont été préparés par addition de la base à une solution d'acide hexachlorostannique ou antimonique obtenue elle-même par mélange de $SnCℓ_4$ ou $SbCℓ_5$ et d'acide chlorhydrique concentré. Le sel formé précipite. Les hexachlorostannates ont été recristallisés dans l'alcool. Quelques microdosages de l'azote et du chlore de ces derniers sels ont été effectués. Les valeurs obtenues sont bonnes.

Le perchlorate de méthyl 1 imidazolium a été préparé en ajoutant des quantités stoechiométriques d'acide perchlorique et de méthyl 1 imidazole fourni par "Synthèses et Recherches".

L'histamine fourni par Fluka a été recristallisée dans le benzène (2). L'histidine provenait de la maison Nutritional Biochemicals Corporation.

Les chlorhydrates d'histamine et d'histidine ont été obtenus par évaporation sous vide d'une solution aqueuse contenant en quantité stoechiométrique soit l'histamine soit l'histidine et de l'acide chlorhydrique 1N ou 0,1N.

Tous les dérivés N deutériés de l'histamine et de l'histidine ont été obtenus par échange rapide avec D_2O. L'eau est évaporée et le produit séché sous vide.

L'histamine deutérié en positions 2 et 4 sur le cycle imidazolique a été préparé par échange avec D_2O à 80°C pendant quinze jours, et l'histidine deutérié en position 2 par échange pendant trois jours avec D_2O à 80°C. Les méthodes d'extraction précédentes ont été utilisées.

Les sels de sodium de l'imidazole, de l'histamine et de l'histidine ont été obtenus à partir d'une solution bleue de sodium dans l'ammoniac liquide. On a opéré à l'abri de l'air, l'ammoniac a été préalablement séché sur sodium.

Nous avons également préparé les sels de sodium de l'imidazole et de l'histidine par évaporation d'une solution aqueuse de ces composés avec les quantités stoechiométriques de soude pour obtenir les composés monosodés ou disodés selon le cas. Les produits ont été séchés sous vide.

De nombreux composés ont été manipulés en boîte sèche à l'abri de l'humidité de l'air, en particulier tous les produits deutériés sur l'azote, les composés hygroscopiques tels que le MIm, l'histamine, les chlorhydrates d'imidazolium et de méthyl imidazolium et tous les sels de sodium.

Le spectre infrarouge du chlorhydrate d'imidazolium à l'état solide que nous avons obtenu ne présente pas la large bande vers 760 cm^{-1} observée par OTTING (73) mais montre une bande très intense à 820 cm^{-1} (fig. 18). Le chlorhydrate d'imidazolium étant très hygroscopique, nous avons préparé toutes les suspensions en boîte sèche tandis que OTTING ne dit pas avoir pris de précaution spéciale.

b) Méthodes de vérification du taux de deutériation

Le taux d'hydrogène et de deutérium fixé sur l'azote dans l'ensemble des composés étudiés a été évalué à partir des intensités relatives des massifs d'absorption νNH et νND. Le taux de substitution de l'hydrogène par le deutérium sur les atomes de carbone du cycle imidazolique a été mesuré par résonance magnétique nucléaire.

2. SPECTRES

a) Infrarouge

Les spectres infrarouges de l'imidazole et du méthyl 4(5) imidazole à l'état gazeux ont été examinés à l'aide d'une cellule RIIC à 190°C.

L'imidazole et ses dérivés ont été étudiés dans la région des vibrations de valence νNH en solution dans le fréon 112 et le tétrachlorure de carbone à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M/ℓ ; les spectres ont été obtenus sous des épaisseurs variant de 1 à 10 cm.

Les spectres des liquides ont été examinés au moyen d'une cellule chauffante Perkin-Elmer. Les solides ont été étudiés en suspension dans le nujol (4000-200 cm^{-1}) et le fluorolube (4000-1300 cm^{-1}) ou cristallisés entre deux faces.

Pour les spectres à -180°C nous avons utilisé une cellule à froid classique refroidie à l'azote liquide.

Les faces employées étaient dans le moyen infrarouge en chlorure de sodium, bromure de potassium*, bromo iodure de thallium, iodure de cesium et dans le lointain infrarouge en polyéthylène. Les spectres de 4000 à 200 cm^{-1} ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 225. Cependant pour étudier à l'état solide les Méthyl 4(5) imidazoles dont le point de fusion est voisin de 50°, nous avons utilisé un appareil Perkin-Elmer 521 car son faisceau a une température moins élevée que celui du P.E. 225.

Les spectres dans le lointain infrarouge ont été enregistrés avec un interféromètre RIIC.

L'erreur absolue sur les fréquences est au maximum de ± 2 cm^{-1} dans le cas des bandes fines mais peut atteindre 15 cm^{-1} dans le cas des bandes larges des massifs νNH.

b) Raman

Les spectres Raman des composés en solution aqueuse ont été obtenus avec un appareil Coderg. La raie excitatrice était la raie à 6328 Å d'un laser à gaz Hélium néon.

Le volume des cuves était de 0,3 et 1 cm^3 et les concentrations variaient de 1 à 5 M/ℓ.

---

*Signalons qu'un échange d'halogènes a été observé entre le bromure de potas-

BIBLIOGRAPHIE

1 - D.M.W. ANDERSON, J.L. DUNCAN et J.F.C. ROSSOTI, J. Chem. Soc., 1961, 2165.

2 - A.C. ANDREWS, F. DECOU et R.D. DRAGSDORF, Acta Cryst., 1961, 14, 1293.

3 - M.I. BATUEV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser.Fiz, 1950, 19, 429 ; Zh. Fiz. Khim, 1949, 23, 1399.

4 - A.M. BELLOCQ, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1965.

5 - A.M. BELLOCQ, Travaux non publiés.

6 - A.M. BELLOCQ et C. GARRIGOU-LAGRANGE, C.R. Acad. Sci. sous presse.

7 - A. M. BELLOCQ, R. MARTEGOUTTES, M. DUBIEN, J. BELLOC, P. DIZABO et C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. Chim. Phys., 1969, 66, 449.

8 - A.M. BELLOCQ, C. PERCHARD, A. NOVAK et M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 1965, 62, 1334.

9 - S. BRATOZ, D. HADZI et N. SHEPPARD, Spectrochim Acta, 1956, 8, 249.

10 - S. BRATOZ et D. HADZI, J. Chem. Phys., 1957, 27, 991.

11 - C. BRISSETTE et C. SANDORFY, Can. J. Chem., 1960, 38, 34.

12 - R.H. CARLSON, Ph.D. Thesis, Universite de l'Illinois, 1965.

13 - R.H. CARLSON et T.L. BROWN, Inorg. Chem. 1966, 5, 268.

14 - P. CHEVALIER et C. SANDORFY, Can. J. Chem., 1960, 38, 2524.

15 - V.M. CHULANOVSKI et S.D. SIMOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1949, 68, 1033.

16 - D. COOK, Can. J. Chem., 1961, 39, 2009.

17 - D. COOK, Can. J. Chem., 1964, 42, 2292.

18 - D. COOK et Z.R. REGNIER, Can. J. Chem., 1967, 45, 2895.

19 - R.F. COPELAND, S . H. CONNER et E.A. MEYERS, J. Phys. Chem., 1966, 70, 1288.

20 - C. COUPRIE, Communication privée.

21 - M. CORDES DE N.D. et J.L. WALTER, C.S.C, Spectrochim Acta, 1968, 24A, 237.

22 - J.C. DECIUS et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1409.

23 - D.F. DECOU, Thèse 1964.

24 - P. DIZABO et J. BELLOC, Bull. Soc. Chim. France 1969, 230.

25 - J. DONOHUE, J. Phys. Chem., 1952, 56, 5021.

26 - J. DONOHUE et A. CARON, Acta Cryst., 1964, 17, 1178.

27 - J. DONOHUE, L.R. LAVINE et J.S. ROLLETT, Acta Cryst., 1956, 9, 655.

28 - B. DUPUY, Thèse Bordeaux, 1967.

29 - B. DUPUY et C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1509.

30 - J.C. EVANS, Spectrochim Acta, 1960, 16, 428.

31 - R.G. FARGHER et F.L. PYMAN, J. Chem. Soc., 1919, 115, 217.

32 - A. FOLDES et C. SANDORFY, J. Mol. Spectrosc., 1966, 20, 262.

33 - M.T. FOREL, Thèse Bordeaux 1962.

34 - K.A. FRASER et M.M. HARDING, J. Chem. Soc., 1967, A 415.

35 - K.A. FRASER, H.A. LONG, ROSEMARY CANDLIN et M.M. HARDING, Chem. Com., 1965, 15, 344.

36 - H. FRITZSCHE, Spectrochim Acta, 1966, 22, 1139.

37 - D. GARFINKEL et J.T. EDSALL, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3807.

38 - C. GARRIGOU-LAGRANGE et N. LE CALVE, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 947.

39 - G. GEISELER, J. FRUWERT et A. KUNNECKE, Z. Phys. Chem., (Frankfurt) 1964, 41, 49.

40 - S.H. GERHARD et D.M. DENNISON, Phys. Rev., 1933, 43, 197.

41 - S.A.S. GHAZANFAR, J.T. EDSALL et C.P. OGDEN, J. Chem. Soc., 1958, 9, 1047.

42 - R.J. GILLESPIE, A. GRIMISON, J.H. RIDD et R.F.M. WHITTE, J. Chem. Soc., 1958, 3228.

43 - J.H. GRIFFITHS, A. WARDLEY, V.E. WILLIAMS et L.J. SHERIDAN, Nature, 1967, 216, 1301.

44 - R.W. GUY et R. ALAN JONES, Spectrochim Acta, 1965, 21, 1011.

45 - M.J. HARDING et S.J. COLE, Acta Cryst., 1963, 16, 643.

46 - M. HAURIE et A. NOVAK, J. Chim. Phys. 1965, 62, 137- Spectr. Acta 1965,21,121

47 - G. HERZBERG, Molecular Spectra and molecular structure II Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1956.

48 - A.Y. KIRAKAWA et M. TSUBOI, Internat Symposium on molecular structure and spectroscopy, Tokyo 1962 A.107.

49 - K. HOFMANN, Imidazole and its derivatives, Part I Intersciences, New York 1953.

50 - C.M. HUGGINS et G.C. PIMENTEL, J. Chem. Phys.,1956, 60, 1615.

51 - A.R. KATRITSKY, Physical Methods in Heterocyclic chemistry Academic Press, 1963, vol. I.

52 - L.B. KIER, J. Med. Chem.,1968, 11, 441.

53 - R.J. KOEGEL, J.P. GREENSTEIN, M. WINITZ, S.M. BIRBAUM et R.A. Mc. CALLUM, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5708.

54 - K.W.E. KOHLRAUSCH et R. SEKA, Ber, 1938, 71, 985.

55 - R.H. KRETSINGER et F.A. COTTON, Acta Cryst., 1963, 16, 651.

56 - S. KRIMM, J. Chem. Phys.,1960, 32, 1780.

57 - T.J. LANE, J.A. DURKIN et R.J. HOOPER, Spectrochim Acta, 1964, 20, 1013.

58 - L. LARSSON, Acta Chem. Scand., 1950, 4, 27.
59 - J. LAURANSAN, Thèse Bordeaux 1967.
60 - E. LAVIRON, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2840.
61 - H.A. LEVY et R.B. COREY, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 50, 43.
62 - M. LEVY, J. Biol. Chem., 1935, 109, 361.
63 - N.C. LI, P. TANG et R. MATHUR, J. Phys. Chem., 1961, 65, 1074.
64 - R.H. LINNEL, J. Chem. Phys., 1964, 41, 3274.
65 - B.K.S. LUNDBERG, Acta Cryst., 1966, 21, 901
66 - Y. MARECHAL et A. WITKOVSKI, J. Chem. Phys., 1968, 48, 3697.
67 - R.E. MARSH, Acta Cryst. 1958, 11, 654.
68 - R.B. MARTIN, Science, 1963, 139, 1198.
69 - S. MARTINEZ-CARRERA, Acta Cryst., 1966, 20, 783.
70 - M. MILONE et E. BORELLO, Proc. Inter. Meeting Mol. Spect. Bologna, 1962, 885.
71 - C. NIEMAN et J.T. HAYS, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2288.
72 - W.J. ORVILLE-THOMAS, A.E. PARSONS et C.P. ODGEN, J. Chem. Soc., 1958, 9, 1047.
73 - W. OTTING, Chem. Ber., 1956, 89, 2887.
74 - C. PERCHARD, Thèse Paris 1968.
75 - C. PERCHARD, A.M. BELLOCQ et A. NOVAK, J. Chem. Phys., 1965, 62, 1344.
76 - C. PERCHARD et M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 1965, 62, 423.
77 - C. PERCHARD et A. NOVAK, J. Chem. Phys., 1968, 48, 3079.
78 - C. PERCHARD et A. NOVAK, J. Chim. Phys., 1968, 65, 1964.
79 - C. PERCHARD et A. NOVAK, Spectrochem Acta 1968, 23A, 1953.
80 - G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN, The hydrogen bond, Freeman and Co, San Francisco, 1960.
81 - E.A. PSHENICHNOV et N.D. SOKOLOV, Optika i Spektroskopiya, 1964, 17, 343.
82 - R.J. PUGMIRE et D.M. GRANT, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4232.
83 - C. RERAT, Acta Cryst., 1962, 15, 427.
84 - C. RERAT, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1962, 85, 153.
85 - J.H. RIDD et B.V. SMITH, J. Chem. Soc., 1960, 1363.
86 - S. SABATINI et S. CALIFANO, Spectrochim Acta, 1960, 16, 677.
87 - N. SHEPPARD dans "Hydrogen bonding" Pergamon Press L.T.D., London 1959, 85.
88 - N.D. SOKOLOV, Ann. Chim., 1965, 10, 497.
89 - R.L. SOMORJAI et D.F. HORNIG, J. Chem. Phys., 1962, 36, 1980.
90 - B.I. STEPANOV, Zh. Fiz. Khim., 1945, 19, 507.
Zh. Fiz. Khim., 1946, 20, 408.
91 - A. THEORET et C. SANDORFY, Spectrochim Acta, 1967, 23, 519.
92 - M. TSUBOI, Spectrochim Acta, 1960, 16, 505.

93 - M. TSUBOI, Spectrochim Acta, 1963, 19, 271.
94 - M. TSUBOI, Biopolymers Symposium 1964, 531.
95 - M. TSUBOI et T. TAKENISHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, 32, 726.
96 - M. TSUBOI et T. TAKENISHI, Kagaku no Ryoiki Zokan, 1959, 37, 41.
97 - H. WALBA et R. ISENSEE, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5488.
98 - G. WILL, Nature, 1963, 198, 575.
99 - J. ZAREMBOVITCH, J. Chim. Phys., 1966, 445.
100 - H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem 1959, 63, 601.
101 - H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem 1959, 63, 608.
102 - H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem 1961, 65, 821.

Vu et approuvé

Bordeaux, le juin 1969

Le Doyen

J. VALADÉ